ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 24 JUILLET 1961.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE-GEORGES BARRILLON.

INTRODUCTION DE MEMBRES NOUVEAUX.

M. **Camille Arambourg**, élu Membre de la Section de Géologie le 15 mai 1961, en remplacement de M. *Paul Fallot*, décédé, est introduit en séance par M. le Secrétaire perpétuel pour les sciences chimiques et naturelles.

M. le **Président** donne lecture du décret, en date du 27 juin 1961, approuvant son élection; il lui remet la médaille de Membre de l'Institut et l'invite à prendre place parmi ses Confrères.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le **Secrétaire perpétuel** dépose sur le Bureau de l'Académie les tomes XI, 2e série et XII, 3e série, des *Œuvres d'Euler*, publiées sous les auspices de la Société Helvétique des sciences naturelles.

Les Ouvrages suivants sont adressés en hommage à l'Académie :

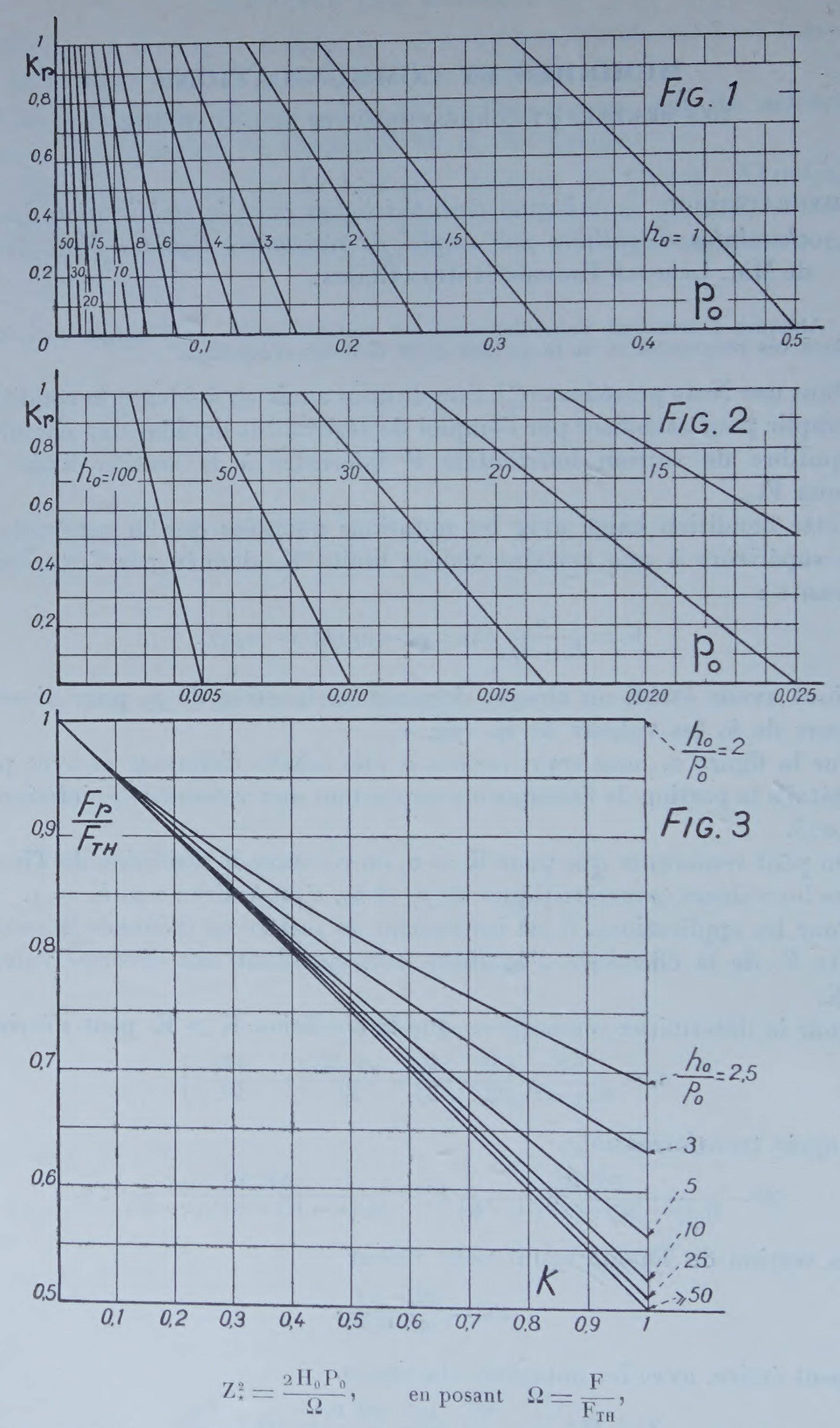
— par M. **Francesco Severi**, un fascicule extrait des *Rendiconti dell'Accademia nazionale dei XL* intitulé : *Fisica subnucleare. Dalla materia pura alle particelle del principio di scambio nel cronotopo* (*Nota riassuntiva*);

— par M. **Hermann Staudinger**, son livre intitulé : *Arbeitserinnerungen*.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Suzanne Gérard de Parrel. *Les troubles de la phonation.* Préface de Maurice Aubry.

2° Clément Jacquiot. *L'utilisation des rayons X dans les recherches et les essais sur les insectes xylophages. — Sur les mécanismes humoraux mis en jeu dans l'édification des structures pathologiques du bois. — Some present aspects of wood preservation in France.*



ou

$$Z_*^2 = \frac{2 H_0 P_0}{\Omega}, \qquad \text{en posant} \quad \Omega = \frac{F}{F_{TH}},$$

Ω étant inférieur à l'unité par hypothèse.

En remplaçant Z_*^2, on obtient l'inégalité

(3) $$\Omega^2 - \frac{H_0}{P_0}\Omega + \frac{1}{2P_0}[H_0(2-K) - 2P_0(1-K)] < 0.$$

Du fait que $0 < K < 1$ et $H_0 > 2P_0$ on a

$$H_0(2-K) - 2P_0(1-K) > 0.$$

On en déduit

$$f(0) = \frac{1}{2P_0}[H_0(2-K) - 2P_0(1-K)] > 0.$$

D'autre part, on a

$$f(1) = -\frac{K(H_0 - 2P_0)}{2P_0} < 0.$$

Le trinome constituant le premier membre de l'inégalité a donc deux racines, Ω' et Ω'', positives puisque

$$\Omega'\Omega'' = \frac{1}{2P_0}[H_0(2-K) - 2P_0(1-K)] > 0,$$

$$\Omega' + \Omega'' = \frac{H_0}{P_0} > 0$$

et l'on a donc

$$0 < \Omega' < 1 < \Omega''.$$

L'inégalité (3) conduit à la double condition

$$\Omega' < \Omega < \Omega''.$$

Mais Ω étant, par hypothèse, inférieur à 1, la condition $\Omega < \Omega''$ est toujours satisfaite.

On doit donc retenir uniquement la condition

$$\Omega > \Omega' \quad \text{ou} \quad F > F_{TH}\,\Omega',$$

soit

$$F > F_{TH}\frac{H_0}{2P_0}\left[1 - \sqrt{1 - \frac{2P_0}{H_0}\left[2 - K - \frac{2P_0}{H_0}(1-K)\right]}\right]$$

ou encore

$$F > F_r,$$

avec

(4) $$F_r = F_{TH}\frac{h_0}{2p_0}\left[1 - \sqrt{1 - \frac{2p_0}{h_0}\left[2 - K - \frac{2p_0}{h_0}(1-K)\right]}\right].$$

On vérifie aisément que, si l'on fait $K = 0$, on obtient

$$F_r = F_{TH},$$

résultat normal puisqu'en l'absence de dissipation d'énergie dans les résistances ($K = 0$) la stabilité ne peut exister que si la section de la chambre est supérieure à la section donnée par la formule de Thoma.

On remarque que le rapport de la section limite F_r à la section de Thoma F_{TH} ne dépend que de K et du rapport p_0/h_0.

L'abaque de la figure 3 donne les valeurs de F_r/F_{TH} en fonction de K et de p_0/h_0.

Si l'on fait tendre $h_0/p_0 = 1/y$ vers l'infini, le rapport F_r/F_{TH} tend vers la forme $1/2y\left[1 - \sqrt{1 - 2y[2 - K]}\right]$, expression indéterminée dont la vraie valeur pour $y = 0$, obtenue, par exemple, par application de la règle de l'Hopital, donne

$$\frac{F_r}{F_{TH}} = 1 - 0{,}5\,K,$$

équation de la droite avec laquelle tendent à se confondre les courbes relatives aux valeurs élevées de h_0/p_0.

(*) Séance du 17 juillet 1961.

(1) L. Escande, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1251.

CHIMIE ORGANIQUE. — *La condition de l'équilibre précalciférol ⇌ calciférol et l'effet vitaminique* D. Note de MM. **Léon Velluz** et **Gaston Amiard.**

L'isomérisation réversible du calciférol en précalciférol n'est plus observée sur le 11 α-hydroxycholécalciférol, qui apparaît en même temps dénué d'effet vitaminique D notable.

Dans plusieurs Notes réservées au sujet depuis une dizaine d'années ([1]), nous avons fait connaître que la réaction photochimique génératrice de la vitamine D conduisait non pas au calciférol, mais à un précurseur jusque-là méconnu : le précalciférol. Nous avons déduit de cette observation, en 1949, l'existence d'un équilibre purement thermique entre le précalciférol et le calciférol.

Aujourd'hui encore, malgré une certaine généralisation du phénomène ([2]), l'isomérisation réversible du précalciférol en vitamine D n'est pas sans offrir quelques difficultés d'interprétation. Puisqu'il s'agit là d'un phénomène quasi spontané, ne nécessitant aucune lumière, apparaissant en solvant neutre dès la température ambiante, son mécanisme ne peut être tenu comme électrophile ni comme nucléophile, compte tenu de son insensibilité à la catalyse acide-base. On ne peut pour autant le considérer comme radicalique, car il n'est pas non plus influençable par les promoteurs ou les inhibiteurs ([3]). Il vient surtout à l'esprit, dans ce cas, que l'inusuelle facilité du transfert réversible d'hydrogène sur les sommets terminaux du triène central est, en fait, solidaire d'une très grande proximité entre les carbones 9, 10 et 19.

En adoptant cette représentation, il faut dès lors s'attendre à ce que certaines influences d'ordre stérique ou électronique, exercées précisément au niveau des positions 9-10-19, perturbent la réversibilité de l'ensemble. C'est ce que nous venons d'observer en insérant dans le cycle C du calciférol (I) et du précalciférol (II) l'hydroxyle en 11 qui est par ailleurs caractéristique des hydrocortisones.

I II

1. Pour préparer le 11 α-hydroxycholécalciférol (I), nous avons irradié de la manière habituelle le 3 β, 11 α-dihydroxycholesta 5.7-diène, lui-même non décrit jusqu'ici et obtenu en onze stades (III-XIV), par les méthodes

classiques à partir du 3.11-dioxo (5 β)-cholestane déjà connu ([4]). Les constantes des principaux termes intermédiaires de cette préparation sont réunies dans le tableau I.

TABLEAU I.

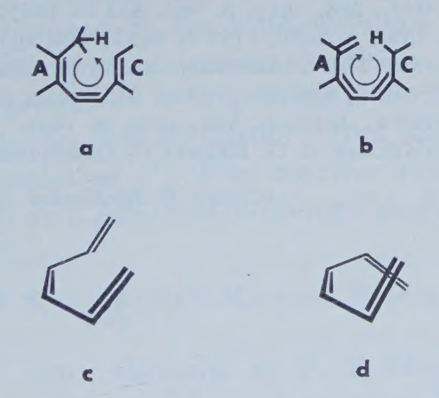
Intermédiaires du 11 α-hydroxycholécalciférol.	F_{inst} (°C).	$[\alpha]_D$.	λ_{max} (en éthanol) (mμ).
(IV)	92	+ 54 ($CHCl_3$)	–
(VI)	113	— 1 »	–
(VIII)	116	+ 81 »	241 (ε = 15 500)
(IX)	110	—137 »	234 (ε = 19 350)
(X)	154	— 41 »	–
(XI)	142	— 68 »	–
(XIII)	160	— 34 »	270 (ε = 11 400) 280 (ε = 11 960) 292 (ε = 6 700)
(XIV)	156	— 49 (EtOH)	271 (ε = 11 050) 282 (ε = 11 720) 294 (ε = 6 650)

Le 11 α-hydroxycholécalciférol cristallise de l'hexane en belles aiguilles solvatées incolores, $[\alpha]_D$ + 58° (*c* = 1 %, éthanol, après désolvatation). Son bis-*p*-phénylazobenzoate est également cristallisé, F 164°, $[\alpha]_D$ + 79° (*c* = 0,5 %, benzène). Le spectre infrarouge de la substance montre la

présence du groupe méthylénique (vers 900 cm^{-1} en $CHCl_3$), comme dans les cholé- et ergocalciférols déjà connus. Le spectre ultraviolet est également analogue : λ_{max} 264 mμ, $\varepsilon = 18\,500$ (éthanol). Mais, contrairement à ce qu'on a observé jusqu'ici sur différents calciférols, le chauffage modéré d'une solution benzénique du produit, de son bis-*p*-phénylazobenzoate, ou encore de son bis-dinitrobenzoate, soit au reflux pendant 1 h, soit à 60° pendant 18 h, ne provoque pas de changement appréciable dans l'activité optique ni dans le spectre ultraviolet, alors que le même traitement appliqué au produit d'irradiation non chauffé, c'est-à-dire au précalciférol correspondant, fait apparaître l'augmentation prévue et substantielle du pouvoir rotatoire (par exemple de — 23° à + 13°,5), qui correspond à l'isomérisation du précalciférol en calciférol.

Ainsi, l'équilibre calciférol ⇌ précalciférol apparaît profondément influencé par l'hydroxylation en 11 α. La comparaison du spectre de résonance magnétique nucléaire de la nouvelle substance (I), chauffée dans le benzène, avec les spectres fournis par des mélanges de calciférol$_3$ et de précalciférol$_3$, confirme plus clairement encore qu'aucune régressibilité de cet équilibre vers l'hydroxyprécalciférol correspondant (II) n'est plus saisissable.

2. Comme nous l'avons suggéré antérieurement ([3]), l'isomérisation calciférol ⇌ précalciférol résulte de transferts électroniques circulaires de faible entropie d'activation et de caractère intramoléculaire, ce que démontre la non-insertion de deutérium lorsque la réaction est effectuée en éthanol deutéré ([2]). Une éventuelle inhibition de ces transferts circulaires pourrait être due, soit à un effet stérique interdisant la formation du pseudo-cycle octogonal (*a*, *b*), soit à un effet polaire s'opposant au déplacement électronique.



A la vérité, l'étude de la molécule du 11 α-hydroxycholécalciférol (I) sur modèles de Brigleb ne révèle aucune gêne stérique provoquée par l'hydroxyle 11 α équatorial lors de la formation du pseudo-cycle octogonal, et ceci aussi bien avec la conformation parallèle (*c*) qu'avec la conformation croisée (*d*) des liaisons terminales du triène.

Aussi en vient-on, de préférence au point de vue stérique qui avait pu rendre compte du déplacement de l'équilibre vers la forme précalciférol lorsque la structure est dépourvue de cycle D ([2]), à l'idée d'un certain effet polaire exercé par l'hydroxyle 11 α. Il n'est pas impossible de penser ici que le dipôle engendré par la liaison C—O s'oppose au transfert électronique qui convertit le calciférol en précalciférol, sans pour autant affecter le mouvement inverse des électrons qui transforme le précalciférol en calciférol. Dans ce cas, d'ailleurs, le caractère soit allylique, soit homoallylique de l'hydroxyle 11, dans le précalciférol ou dans le calciférol, peut également jouer un rôle.

3. Il résulte de l'expérimentation biologique entreprise parallèlement, dans notre laboratoire ([5]), sur le 11 α-hydroxycholécalciférol (I) que cette substance est dénuée de toute activité vitaminique D notable.

En effet, administré en solution huileuse, à des doses pouvant s'élever jusqu'à 2,5 γ par jour (soit 100 fois l'unité-rat de cholécalciférol), le 11 α-hydroxycholécalciférol ne guérit pas le rachitisme expérimental. A hautes doses (20 mg/kg par jour), il ne provoque pas chez le Rat les lésions caractéristiques de l'hypervitaminose D : calcifications cardio-vasculaires, intestinales et rénales, ni une élévation significative de la calcémie.

En bref, l'effet stabilisateur exercé par l'hydroxyle en 11 sur la structure du calciférol s'accompagne ici d'une disparition des propriétés biologiques. Et tout se passe, en définitive, comme s'il existait une corrélation entre la manifestation de l'effet vitaminique D et la possibilité pour l'équilibre précalciférol ⇌ calciférol de s'installer.

(1) L. Velluz, A. Petit, G. Michel et G. Rousseau, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 1287; L. Velluz et G. Amiard, *ibid.*, 228, 1949, p. 692, 853 et 1037; L. Velluz, G. Amiard et B. Goffinet, *ibid.*, 240, 1955, p. 2076, 2156 et 2326; 244, 1957, p. 1794.

(2) J. L. M. A. Schlatmann, *Thèse*, Université de Leyde, 15 mars 1961.

(3) M. Legrand et J. Mathieu, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2502.

(4) D. N. Kirk et V. Petrow, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 1691.

(5) Par Mme Th. Feyel-Cabanes et D. Branceni, Communication privée.

(*Centre de Recherches Roussel-Uclaf, Paris, 7e.*)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

TOPOLOGIE. — *Une généralisation du principe de Blaschke.* Note (*) de M. **Heinz Gottfried Helfenstein**, présentée par M. Gaston Julia.

Définitions. — Le principe de Blaschke rapproche les notions de convergence d'ensembles et de convexité.

1. Pour définir *la convergence* considérons une suite de sous-ensembles non vides S_n dans un espace topologique E. Nous dirons que les S_n convergent vers l'ensemble non vide $S \subset E$ si les conditions suivantes sont vérifiées :

a. tout voisinage de chaque point de S contient des points communs avec presque tous les S_n;

b. tous les points d'accumulation de toutes les suites $\{P_n\}$, $P_n \in S_n$, sont des points de S.

C'est la définition de « abgeschlossener Limes » de Hausdorff [*voir* (5)]. Hadwiger (4) a démontré un principe de convergence analogue au principe de Blaschke pour les ensembles fermés dans les espaces euclidiens. Plus généralement, Busemann a établi dans (1) et (2) le même principe sous les hypothèses suivantes à l'égard de l'espace E :

(H) E est un espace de Hausdorff qui est localement compact, et qui possède une base dénombrable des ensembles ouverts. Alors on peut introduire dans l'espace F des sous-ensembles fermés non vides de E une topologie satisfaisant aux mêmes conditions (H). Ces conditions topologiques sont équivalentes à la possibilité de métriser E et F par des métriques normales au sens de Cartan : Tout ensemble infini borné admet un point d'accumulation (3). Une manière possible de lier une de ces métriques $\rho(P, Q)$ de E avec une métrique σ de F est donnée par la relation suivantes [*voir* (1)] :

$$\sigma(M, N) = \sup_{X \in E} \{ |\rho(X, M) - \rho(X, N)| \exp[-\rho(P, X)] \},$$

où M et N sont deux éléments de F, P désigne un point fixe de E, et $\rho(X, M) = \inf_{m \in M} \rho(X, m)$. La convergence $M_n \to M$ est alors équivalente à $\lim_{n \to \infty} \sigma(M_n, M) = 0$.

2. Ayant établi l'existence d'une métrique on s'en sert pour définir aussi *la convexité.* La longueur L (*c*) d'une courbe *c* continue et rectifiable joignant les deux points A et B satisfait à l'inégalité $L(c) \geq \rho(A, B)$; dans le cas d'égalité *c* s'appelle un segment.

a. L'ensemble non vide C de E s'appelle convexe au sens de Menger [M-convexe, *voir* (6)] si A et B étant deux points différents de C il existe un point « intermédiaire » X de C différent de A et de B et satisfaisant à

$$\rho(A, B) = \rho(A, X) + \rho(X, B).$$

b. L'ensemble non vide C de E est dit convexe au sens de Busemann [B-convexe, (1)] s'il y a un et un seul segment S (X, Y) joignant deux points quelconques X et Y de l'adhérence de C, et si $S(X, Y) \subset C$.

Pour chacune de ces notions de convexité nous allons démontrer une généralisation du principe de Blaschke.

3. Théorème A. — *Soit* E *un espace métrique normal au sens de Cartan. Toute famille infinie bornée d'ensembles de* E *non vides, fermés et* M-*convexes contient une suite partielle* $\{C_n\}$ *convergente vers un ensemble* C *non vide fermé et* M-*convexe. C'est-à-dire : L'espace des ensembles fermés et* M-*convexes est normal lui-même.*

Preuve. — D'après le théorème mentionné sous le n° 1 il existe une suite partielle $\{C_n\}$ convergente vers un ensemble C non vide et fermé. Il reste à démontrer que C est convexe lui-même. Écartant le cas trivial où C contient un seul point considérons deux points X et Y différents de C et choisissons deux suites $V_n(X)$ et $V_n(Y)$ de voisinages dont les rayons tendent vers zéro. En vertu de la condition *a* du n° 1 il existe pour chaque n un nombre naturel N (n) de manière que C_N ait des points X_N, Y_Y en commun avec $V_n(X)$ et $V_n(Y)$ respectivement. Comme un ensemble fermé d'un espace normal C_N est un sous-espace métrique normal, donc il contient un « milieu » Z_N [*voir* (6), c'est-à-dire un point satisfaisant aux conditions

$$(1) \qquad \rho(X_N, Z_N) = \rho(Y_N, Z_N) = \frac{1}{2}\rho(X_N, Y_N).$$

En appliquant l'inégalité du triangle nous obtenons de (1)

$$\rho(X, Z_N) \leqq \rho(X, X_N) + \rho(X_N, Z_N) = \rho(X, X_N) + \frac{1}{2}\rho(X_N, Y_N)$$
$$< \rho(X, X_N) + \frac{1}{2}[\rho(X_N, X) + \rho(X, Y) + \rho(Y, Y_N)].$$

Le second membre ne dépend pas des Z_n; la suite des Z_n est donc bornée, et il existe une suite partielle des C_N (que nous appellerons de même C_N) avec la propriété que $\lim_{n\to\infty} Z_N = Z$ existe. D'après la condition *b* du n° 1 Z est un point de C. Il est aussi un milieu de XY : En appliquant quatre fois l'inégalité du triangle il s'ensuit que

$$|\rho(X_N, Z_N) - \rho(X, Z)| \leqq \rho(X_N, X) + \rho(Z_N, Z),$$
$$|\rho(Y_N, Z_N) - \rho(Y, Z)| \leqq \rho(Y_N, Y) + \rho(Z_N, Z).$$

En tenant compte de (1) nous en déduisons

$$|\rho(X, Z) - \rho(Y, Z)| = |\rho(X, Z) - \rho(X_N, Z_N) + \rho(Y_N, Z_N) - \rho(Y, Z)$$
$$\leqq \rho(X_N, X) + \rho(Z_N, Z) + \rho(Y_N, Y) + \rho(Z_N, Z).$$

En choisissant N suffisamment grand le second membre devient arbitrairement petit; le premier membre ne dépendant pas de N on conclut que $\rho(X, Z) = \rho(Y, Z)$, et de même $\rho(X, Z) = (1/2)\,\rho(X, Y)$. L'ensemble C est donc M-convexe.

4. Le principe de Blaschke pour la convexité de Busemann n'est pas strictement analogue au théorème A; par exemple, il y a des domaines convexes sur une sphère tendant vers la demi-sphère qui ne l'est pas. Il faut donc se limiter aux parties de l'espace donné où les segments sont uniques. La proposition suivante s'applique par exemple aux espaces de Busemann droits (« straight G-spaces »). Dans les espaces généraux de Busemann il s'agit d'une propriété locale : elle est vraie au moins dans chaque voisinage $S[p, \rho_1(p)]$.

Théorème B. — *Soit* E *un espace métrique normal dans lequel il existe un seul segment au plus joignant deux points quelconques. Parmi une collection infinie bornée d'ensembles de* E *non vides, fermés et* M*-convexes on peut choisir une suite* $\{C_n\}$ *convergente vers un ensemble* C *fermé et* B*-convexe.*

Preuve. — Sous nos hypothèses les ensembles C sont, eux aussi, B-convexes. En effet, les C_n étant des ensembles fermés plongés dans un espace normal ils sont eux-mêmes normaux, et par conséquence, des espaces métriques complets et M-convexes. On conclut d'un théorème de Menger qu'il existe un segment joignant une paire quelconque de points de C. En appliquant le théorème A et la remarque précédente à C nous obtenons le résultat énoncé.

Remarques. — 1. A l'aide du lemme d'Ascoli on peut montrer que pour tout segment S de C il existe une suite $\{S_n\}$ de segments, $S_n \in C_n$, convergeant uniformément vers S.

2. Si l'on se donne arbitrairement $\varepsilon > 0$ et un point $P \in C$, il existe —en vertu de la condition *a* du nº 1 — un nombre naturel $N(\varepsilon, P)$ tel qu'il y ait pour $n > N(\varepsilon, P)$ au moins un point de C_n dans le voisinage de P de rayon ε. Nous appelons la convergence $C_n \to C$ uniforme si l'on peut prendre le même $N(\varepsilon)$ pour tous les points P de C. Alors on prouve au moyen du théorème de Heine-Borel le corollaire suivant : Si au théorème B l'ensemble limite C est borné la convergence $C_n \to C$ est uniforme.

(*) Séance du 24 mai 1961.

(1) H. Busemann, *The Geometry of Geodesics*, New York, 1955.
(2) H. Busemann, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 54, 1943, p. 171-184.
(3) E. Cartan, *Leçons sur la géométrie des espaces de Riemann*, Paris, 1928.
(4) H. Hadwiger, *Portugalia Mathematica*, 8, fasc. 1, 1949, p. 13-15.
(5) F. Hausdorff, *Grundzüge der Mengenlehre*, New-York, 1949.
(6) K. Menger, *Math. Ann.*, 100, 1928, p. 75-113.

ANALYSE NUMÉRIQUE. — *Remarque sur l'évaluation d'intégrales par la méthode de Monte-Carlo.* Note (*) de M. **Pierre-Jean Laurent**, présentée par M. Joseph Pérès.

Lorsque les premières dérivées de la fonction à intégrer existent et sont continues, il est avantageux d'effectuer un changement de fonction avant d'utiliser l'échantillonnage systématique.

Considérons le calcul de l'intégrale $\mathrm{I}=\int_0^1 f(x)\,dx$. L'estimateur le plus simple pour évaluer I est $f(\xi)$, ξ étant une variable aléatoire uniformément distribuée sur l'intervalle (0, 1). On peut également utiliser comme dans la théorie de l'échantillonnage (échantillon systématique) l'estimateur $\mathrm{U}_{\mathrm{N}} f(\xi)$ défini par

$$\mathrm{U}_{\mathrm{N}} f(\xi)=\frac{1}{\mathrm{N}}\sum_{j=0}^{\mathrm{N}-1} f\left(\frac{\xi+j}{\mathrm{N}}\right).$$

En supposant que les m premières dérivées de f existent et sont continues sur (0, 1) on a, d'après la formule d'Euler-Maclaurin :

$$\mathrm{U}_{\mathrm{N}} f(x)-\int_0^1 f(t)\,dt=\sum_{\nu=1}^{m}\frac{\mathrm{B}_\nu(x)\,\Delta^{(\nu-1)} f}{\nu\,!\,\mathrm{N}^\nu}-\int_0^1\frac{\overline{\mathrm{B}}_m(x-t)}{m\,!\,\mathrm{N}^{m+1}}\left[\sum_{j=0}^{\mathrm{N}-1} f^{(m)}\left(\frac{t+j}{\mathrm{N}}\right)\right]dt.$$

avec

$$\Delta^{(\nu)} f=f^{(\nu)}(1)-f^{(\nu)}(0);$$

$\mathrm{B}_\nu(x)$, polynome de Bernoulli de degré ν;
$\overline{\mathrm{B}}_\nu(x)$, fonction de période 1 coïncidant avec $\mathrm{B}_\nu(x)$ sur (0, 1).

On montre facilement que

$$\int_0^1\frac{\overline{\mathrm{B}}_m(x-t)}{m\,!\,\mathrm{N}^{m+1}}\left[\sum_{j=0}^{\mathrm{N}-1} f^{(m)}\left(\frac{t+j}{\mathrm{N}}\right)\right]dt=\frac{1}{\mathrm{N}^m}\,\varepsilon_{\mathrm{N}}(x).$$

ε_{N} tendant uniformément vers zéro quand N tend vers l'infini :

$$\mathrm{Var}[\mathrm{U}_{\mathrm{N}} f(\xi)]=\int^1\left[\sum_{\nu=1}^{m}\frac{\mathrm{B}_\nu(x)\,\Delta^{(\nu-1)} f}{\nu\,!\,\mathrm{N}^\nu}+\frac{\varepsilon_{\mathrm{N}}(x)}{\mathrm{N}^m}\right]^2 dx$$

et en appelant $\mathrm{B}_n=\mathrm{B}_n(0)$ le $n^{\text{ième}}$ nombre de Bernoulli :

$$\mathrm{Var}[\mathrm{U}_{\mathrm{N}} f(\xi)]=\sum_{\mu,\nu=1}^{\nu+\mu\leq m}\frac{(-1)^{\nu-1}\,\Delta^{(\nu-1)} f\,\Delta^{(\mu-1)} f\,\mathrm{B}_{\mu+\nu}}{\mathrm{N}^{\nu+\mu}(\mu+\nu)\,!}+o\left(\frac{1}{\mathrm{N}^m}\right)$$

$$=\frac{\Delta^{(0)2}}{12\,\mathrm{N}^2}+\frac{\Delta^{(1)2}-2\,\Delta^{(0)}\,\Delta^{(2)}}{720\,\mathrm{N}^4}+\frac{\Delta^{(2)2}-2\,\Delta^{(1)}\,\Delta^{(3)}+2\,\Delta^{(0)}\,\Delta^{(4)}}{30\,240\,\mathrm{N}^6}$$

$$+\frac{\Delta^{(3)2}-2\,\Delta^{(2)}\,\Delta^{(4)}+2\,\Delta^{(1)}\,\Delta^{(5)}-2\,\Delta^{(0)}\,\Delta^{(6)}}{1\,209\,600\,\mathrm{N}^8}+o\left(\frac{1}{\mathrm{N}^8}\right).$$

On voit donc qu'on a intérêt à effectuer une transformation préalable de la fonction f qui n'altère pas la valeur de l'intégrale et telle que la nouvelle fonction g vérifie $\Delta^{(j)} g = 0$ jusqu'à un rang en j aussi élevé que possible. Hammersley-Morton [1] proposent pour cela un procédé qui permet d'annuler $\Delta^{(0)} g$ et $\Delta^{(1)} g$ [par exemple : $g(x) = T_\alpha f(x) = \alpha f(\alpha x) + (1-\alpha) f(1-(1-\alpha)x)$; α choisi tel que $T_\alpha f(0) = T_\alpha f(1)$]. Halton-Handscomb [2] donnent un moyen plus systématique pour y parvenir. On remarque que

$$\Delta^{(m)}(U_n f(x)) = \frac{1}{n^{m+1}} \Delta^{(m)} f(x), \qquad \Delta^m(U_n f(1-x)) = \frac{(-1)^{m+1}}{n^{m+1}} \Delta^{(m)} f(x).$$

De sorte que, pour une certaine combinaison linéaire de $U_p f(x)$ et $U_q(x)$, on peut obtenir une nouvelle fonction pour laquelle $\Delta^{(m)}$ est nul; par exemple :

$$S^{(m)} f(x) = \frac{2^{m+1} U_2 f(x) - f(x)}{2^{m+1} - 1}; \qquad \Delta^{(r)}(S^{(m)} f) = \begin{cases} 0 & \text{si } r = m; \\ \dfrac{2^{m-r} - 1}{2^{m+1} - 1} \Delta^{(r)} f & \text{si } r \neq m; \end{cases}$$

$$Df(x) = \frac{1}{2}[f(x) + f(1-x)]; \qquad \Delta^{(r)}(Df) = \begin{cases} 0 & \text{si } r \text{ pair}, \\ \dfrac{1}{2^{r+1}} \Delta^{(r)} f & \text{si } r \text{ impair}; \end{cases}$$

$$E(S^{(m)} f(\xi)) = E(Df(\xi)) = E(f(\xi)) = I.$$

L'application successive des opérateurs $S^{(m)}$, D et T_α permet d'obtenir des fonctions admettant la même intégrale I, et telles que les $\Delta^{(j)}$ soient nuls pour $j < M$. Exemple :

$$S_M f = S^{(M-1)} S^{(M-2)} \ldots S^{(1)} T_\alpha f,$$
$$S_M^* f = S^{(M-1)} S^{(M-2)} \ldots S^{(1)} S^{(0)} f,$$
$$F_M f = S^{(M-2)} S^{(M-4)} \ldots S^{(3)} S^{(1)} Df \quad (\text{M impair}).$$

On peut aussi procéder de la manière suivante :

Appelons :

$$H_M f(x) = \alpha_1 U_1 f(x) + \alpha_2 U_2 f(x) + \alpha_3 U_3 f(x) + \ldots + \alpha_{M+1} U_{M+1} f(x)$$

$$K_M f(x) = \frac{\alpha_1}{2}(U_1 f(x) + U_1 f(1-x)) + \ldots + \frac{\alpha_{\frac{M+1}{2}}}{2}(U_{\frac{M+1}{2}} f(x) + U_{\frac{M+1}{2}} f(1-x)).$$

(M impair),

Pour que les $H_M f$ et $K_M f$ soient des estimateurs de I il faut poser $\sum \alpha_i = 1$. En choisissant correctement les α_i on obtiendra $\Delta^{(j)}(H_M f) = 0$ [ou $\Delta^{(j)}(K_M f) = 0$] pour $j < M$; les variances des estimateurs obtenus en appliquant U_N aux nouvelles fonctions $H_M f$ et $K_M f$ s'écrivent

$$\text{Var}(U_N H_M f) \sim \frac{(\Delta^{(M)} H_M f)^2 \,|\, B_{2M+2} \,|}{(2M+2)!\, N^{2M+2}},$$

$$\text{Var}(U_N K_M f) \sim \frac{(\Delta^{(M)} K_M f)^2 \,|\, B_{2M+2} \,|}{(2M+2)!\, N^{2M+2}}.$$

Exemples (les valeurs approchées des variances sont valables pour N suffisamment grand) :

$$H_1 f(x) = -f(x) + \left[f\left(\frac{x}{2}\right) + f\left(\frac{x+1}{2}\right)\right],$$

$$H_2 f(x) = \frac{1}{2}\Big[f(x)\Big] - 2\left[f\left(\frac{x}{2}\right) + f\left(\frac{x+1}{2}\right)\right] + \frac{3}{2}\left[f\left(\frac{x}{3}\right) + f\left(\frac{x+1}{3}\right) + f\left(\frac{x+2}{3}\right)\right],$$

$$H_3 f(x) = -\frac{1}{6}\Big[f(x)\Big] + 2\left[f\left(\frac{x}{2}\right) + f\left(\frac{x+1}{2}\right)\right] - \frac{9}{2}\left[f\left(\frac{x}{3}\right) + f\left(\frac{x+1}{3}\right) + f\left(\frac{x+2}{3}\right)\right] + \frac{8}{3}\left[f\left(\frac{x}{4}\right) + \ldots\right],$$

$$\mathrm{Var}(U_N H^M f(\xi)) = h_M \frac{(\Delta^{(M)} f)^2 \,|B_{2M+2}|}{(2M+2)!\, N^{2M+2}}; \qquad h_1 = \frac{1}{4}; \qquad h_2 = \frac{1}{36}; \qquad h_3 = \frac{1}{576};$$

$$K_1 f(x) = \frac{1}{2}\Big[f(x) + f(1-x)\Big],$$

$$K_3 f(x) = -\frac{1}{6}\Big[f(x) + f(1-x)\Big] + \frac{1}{3}\left[f\left(\frac{x}{2}\right) + f\left(\frac{x+1}{2}\right) + f\left(\frac{1-x}{2}\right) + f\left(\frac{2-x}{2}\right)\right],$$

$$K_5 f(x) = \frac{1}{48}\Big[f(x) + f(1-x)\Big] - \frac{4}{15}\left[f\left(\frac{x}{2}\right) + f\left(\frac{x+1}{2}\right) + f\left(\frac{1-x}{2}\right) + f\left(\frac{2-x}{2}\right)\right] + \frac{27}{80}\left[f\left(\frac{x}{3}\right) + \ldots + f\left(\frac{1-x}{3}\right) + \ldots\right],$$

$$K_7 f(x) = -\frac{1}{720}\Big[f(x) + f(1-x)\Big] + \frac{4}{45}\left[f\left(\frac{x}{2}\right) + \ldots\right] - \frac{243}{560}\left[f\left(\frac{x}{3}\right) + \ldots\right] + \frac{128}{315}\left[f\left(\frac{x}{4}\right) + \ldots\right],$$

$$\mathrm{Var}(U_N K_M f(\xi)) = k_M \frac{(\Delta^{(M)} f)^2 \,|B_{2M+2}|}{(2M+2)!\, N^{2M+2}}; \quad k_1 = 1; \quad k_3 = \frac{1}{16}, \quad k_5 = \frac{1}{1296}; \quad k_7 = \frac{1}{331776}.$$

Les opérateurs H_M et K_M semblent plus avantageux que les précédents S_M, S_M^* ou F_M. Par exemple, pour aboutir sensiblement au même résultat, F_M coûte $(2^{M+1/2} - 1)2$ calculs de f alors que K_M n'en exige que $[(M+1)(M+3)]/4$.

M	1.	3.	5.	7.	9.
Nombre de calculs de f pour F_M	2	6	14	30	62
Nombre de calculs de f pour K_M	2	6	12	20	30

Le procédé s'étend facilement à l'évaluation d'intégrales multiples.

(*) Séance du 3 juillet 1961.

(1) HAMMERSLEY et MORTON, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 52, 1956, p. 449.

(2) HALTON et HANDSCOMB, *J. Ass. Comp. Mach.*, 4, 1957, p. 329.

ASTRONOMIE. — *Sur la mesure de la vitesse radiale de Vénus par la photographie électronique.* Note (*) de MM. **Maurice Duchesne**, **Louis Gallouet** et **Bernard Guinot**, présentée par M. André Lallemand.

La photographie électronique a permis d'obtenir, dans d'excellentes conditions, des spectres de Vénus et du Soleil destinés à la mesure de la constante de l'aberration par une méthode interférentielle.

L'un de nous a mesuré la vitesse radiale de Vénus pour en déduire la constante de l'aberration ([1]), ([2]). Rappelons que la méthode consiste à placer un étalon de Fabry-Pérot devant le spectrographe; avec des cales de 4 mm d'épaisseur le déplacement des raies solaires, dû au mouvement de Vénus, est de l'ordre d'une demi-frange vers $\lambda = 0,55\ \mu$. L'emploi de la méthode interférentielle nécessite des spectres larges; en outre, comme il s'agit de spectres à raies d'absorption, c'est la transparence moyenne de l'étalon qu'il faut considérer et non la transparence au sommet des anneaux. La présence de l'étalon adopté oblige à multiplier par 30 environ le temps de pose; ce temps de pose ne devant pas excéder une trentaine de minutes, à cause de la variation de la vitesse radiale de Vénus, due à la rotation terrestre, nous avions dû nous contenter de spectres de faible dispersion. Notre conclusion ([2]) était qu'on pourrait diminuer les erreurs de mesure en utilisant des spectres plus larges et plus dispersés, et aussi, en resserrant la fente d'entrée du spectrographe, de sorte que les cannelures sur le fond continu soient juste visibles. Ces modifications entraînant une augmentation de temps de pose incompatible avec la photographie classique, nous avons pensé pouvoir utiliser la caméra électronique, qui permet d'obtenir un gain important de sensibilité et une amélioration de la finesse des images. Dans ce but le spectrographe a été modifié; les distances focales du collimateur et de la chambre photographique ont été portées à 1,75 et 1,5 m; dans ces conditions la dispersion des spectres projetés sur la photocathode de la caméra est de 7,1 Å/mm. Nous avons apporté les améliorations optiques que nous avions jugé nécessaires ([2]); en outre, un miroir, placé peu avant le foyer de la chambre, renvoie le faisceau vers le bas; le spectre se trouvant ainsi dans un plan horizontal l'adaptation de la caméra a été très facilitée.

Les premiers essais ont commencé au début de juin 1961 et nous avons déjà obtenu d'excellents spectres de Vénus et du Soleil qui permettront des mesures très améliorées des vitesses radiales. Pour ces expériences nous avons employé la nouvelle technique d'utilisation de la caméra électronique ([3]), qui facilite considérablement sa préparation et améliore ses performances.

La figure 1 représente un spectre de Vénus obtenu électroniquement, par ciel médiocre, en 15 m de pose sur plaque nucléaire Ilford G_5; étant donné

que la planète est observée à 20° environ au-dessus de l'horizon, l'absorption atmosphérique augmente beaucoup le temps de pose; d'après des expériences antérieures, une image aussi dense aurait pu être obtenue en 5 m dans des conditions atmosphériques plus favorables. En raison de la caractéristique linéaire des plaques corpusculaires, d'une part, et de l'absence de voile parasite, d'autre part, il eût été encore possible de diminuer par un facteur 2 à 3 le temps d'exposition nécessaire pour obtenir une image exploitable. Mais comme il s'agit de spectres d'absorption, nous avons préféré, pour faciliter les pointées micrométriques, utiliser des images assez denses; la sensibilité de la caméra électronique a permis de les obtenir dans le temps limité pendant lequel l'observation de Vénus est possible. Par rapport à la photographie classique le temps de pose est environ 30 fois plus court, mais des clichés obtenus avec un gain de l'ordre de 50 à 100 sont encore exploitables. La figure 2 représente un spectre de la lumière diffusée du Soleil réalisé avec la caméra électronique, sur plaque nucléaire Ilford G_5, 3 heures après avoir obtenu le spectre de Vénus; le temps de pose, de 4 m, avait été largement surestimé et nous comptons le réduire à une minute dans nos prochaines expériences. La figure 3 représente un spectre de la lumière diffusée du Soleil obtenu, en 30 m, sur plaque photographique classique 103 *a* D Kodak Rochester.

La présence des cannelures sur les trois clichés est un excellent critère de la finesse des images; leur pas est de 53 μ sur la plaque 103 *a* D et de 41 μ sur les clichés électroniques, 0,78 étant le grandissement de l'optique électronique. Entre les poses 1 et 2 l'épaisseur de l'étalon, contrôlée par les spectres fournis par une lampe à cathode creuse de fer, a très peu varié; on peut voir que la variation de l'ordre d'interférence est voisin d'une demi-frange pour les raies correspondantes : c'est cette variation qui est l'objet de la mesure.

Quelle que soit la qualité intrinsèque des résultats obtenus, ils n'échapperont pas aux objections déjà formulées pour la détermination de la constante de l'aberration [2], par suite de l'éventuelle rotation de Vénus et des mouvements de son atmosphère. Notre but est d'obtenir des spectres de Mercure, dont la vitesse radiale peut être trois fois plus grande que celle de Vénus. L'un de nous a déjà vérifié que nous disposerons d'un temps suffisant au crépuscule pour faire cette observation en employant la photographie électronique.

(*) Séance du 17 juillet 1961.
[1] B. GUINOT, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 185.
[2] B. GUINOT, *Bull. Astron.*, 22, 1959, p. 129.
[3] M. DUCHESNE, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 417.

(*Observatoire de Paris.*)

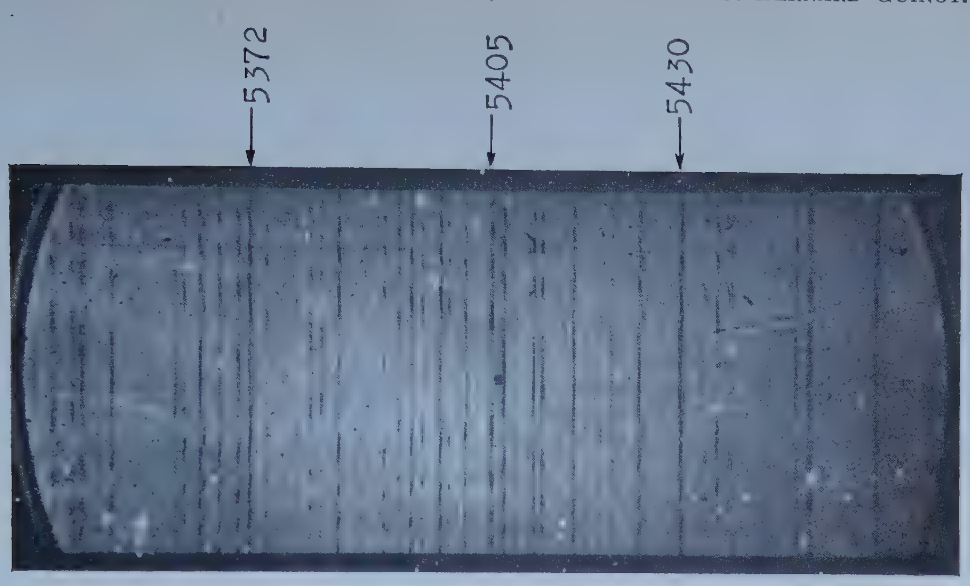


Fig. 1. — Spectre de Vénus pris à la caméra électronique, sur plaque corpusculaire Ilford G_5, en 15 m de pose, le 6 juillet 1961, de 3 h 32 m à 3 h 47 m TU, grandissement 9.

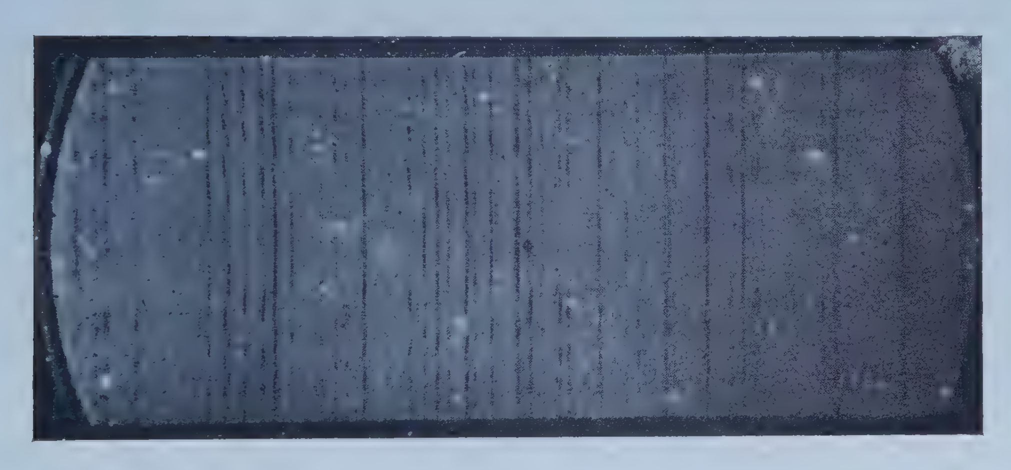


Fig. 2. — Spectre du Soleil pris à la caméra électronique, sur plaque corpusculaire Ilford G_5, en 3 m de pose, le 6 juillet 1961, de 7 h 08 m à 7 h 11 m TU, grandissement 9.



Fig. 3. — Spectre du Soleil photographié sur plaque Kodak 103 *a*D, en 30 m de pose, le 1er juillet 1961 vers 7 h 30 m TU, grandissement 7.

THERMOCINÉTIQUE. — *Transfert de chaleur par film liquide et brouillard avec faible vaporisation de la phase liquide.* Note (*) de MM. **Jean Huyghe** et **Henri Mondin**, transmise par M. Louis Néel.

Dans deux Notes précédentes dont on reprend les notations, on expose des résultats expérimentaux donnant l'augmentation du coefficient de transfert thermique d'un mélange de liquide et de gaz par rapport à un fluide en une phase ([1]), et les caractéristiques hydrauliques de cet écoulement ([2]). La présente Note a pour objet de montrer que la forme stratifiée de l'écoulement suffit à expliquer la majeure partie de l'accroissement du coefficient de transfert.

Le film liquide (indice l) possède une épaisseur e mesurée négligeable devant le rayon du tube, un débit βM_l mesuré montrant que sa vitesse moyenne, comprise entre 25 cm/s et 1 m/s peut être négligée devant celle du noyau de brouillard.

Au centre du tube, un brouillard (indice b) de masse volumique $\rho_b = \rho_g[1 + (1 - \beta) m]$ s'écoule dans le canal à paroi liquide constitué par le film. L'effet des rides sur la perte de charge est assimilé à une rugosité exprimée par le coefficient de frottement f_b telque $\tau_b = f_b \rho_b V_b^2/2$, τ_b étant la force de frottement à l'interface film-brouillard. On peut confondre τ_b avec τ_0, force de frottement à la paroi du tube, par suite de la proportionalité de la force de frottement au rayon.

Le tube transmet au fluide un flux calorifique de densité superficielle constante φ_0. On compare l'écart θ entre la température de paroi et la température « de mélange » du fluide, d'une part pour l'écoulement en double phase (écart θ_2), d'autre part pour un écoulement de gaz seul (écart θ_g), à même débit massique.

On note que le film et le brouillard évacuent des puissances thermiques proportionnelles au produit de leur débit massique par leur chaleur spécifique à pression constante, c'est-à-dire, en posant $Y = \beta M_l c_l/(M_g c_g + M_l c_l)$, dans les proportions respectives Y et $1 - Y$. Ainsi à l'interface film-brouillard, le flux superficiel est égal à $\varphi_0 (1 - Y)$.

Chute de température dans le film. — Soient θ_{l_s} et θ_{l_m} les écarts entre la température de la paroi chauffante et les températures minimale et de mélange du film. En posant $\theta^+ = \theta\varphi_0/\rho\, cu^\star$, on a

$$\frac{\theta_{l_s}}{\theta_g} = \frac{\theta_{l_s}^+}{\theta_g^+}\frac{c_g}{c_l}\left(\frac{\rho_g}{\rho_l}\right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{car} \quad \frac{\tau_g}{\tau_0} = \frac{\Delta P_g}{\Delta P_2}.$$

Par suite de la propagation de rides, le film est le siège de mouvements convectifs importants; on majore donc θ_{l_s} en supposant que la totalité du film est en écoulement laminaire.

Soient e_0 l'épaisseur du film ainsi calculée à partir du débit mesuré et e_0^+ son épaisseur réduite. Dans ces conditions, en supposant provisoirement le flux constant dans ce film fictif, on a $\theta_{l_s}^+ = \mathrm{Pr}\, e_0^+$, résultat classique (Pr est le nombre de Prandtl du liquide). Comme d'autre part, en appliquant au gaz l'analogie de Reynolds, on a $\theta_g^+ = (f_g/2)^{1/2}$, il vient en définitive

$$(1) \qquad \frac{\theta_{l_s}}{\theta_g} < \mathrm{Pr}\, e_0^+ \left(\frac{f_g}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{c_g}{c_l} \left(\frac{\rho_g}{\rho_l}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\Delta \mathrm{P}_g}{\Delta \mathrm{P}_2}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

La cause essentielle de la faible valeur de θ_{l_s}/θ_g par rapport à 1 est le groupement $(c_g/c_l)\,(\rho_g/\rho_l)^{1/2}$(de l'ordre de 0,02), toujours très petit puisque le produit $c\rho^{1/2}$ est en général beaucoup plus grand pour un liquide que pour un gaz. Expérimentalement, $(f_g/2)^{1/2}$ garde une valeur de l'ordre de 1/15 et $\mathrm{Pr}\, e_0^+$ reste compris entre 65 et 200 ($\mathrm{Pr} = 13$). En définitive, $\theta_{l_s}/\theta_g < 0{,}25$ lorsque $0 < x_l < 0{,}75$.

Chute de température dans le brouillard. — On suppose que les gouttelettes n'ont aucune influence sur la convection turbulente dans le gaz, de sorte que, vis-à-vis du transfert de chaleur, les propriétés physiques du brouillard (masse volumique, chaleur spécifique à pression constante, viscosité, conductibilité thermique) sont prises égales à celles du gaz.

Si θ_{b_m} est l'écart entre la température de l'interface et la température « de mélange » du brouillard, d'après la définition même du nombre de Margoulis $\mathrm{Ms} = \varphi/\rho\, c\, \mathrm{V}$, on a $\theta_{b_m}/\theta_g = (1 - \mathrm{Y})\, \mathrm{Ms}_g/\mathrm{Ms}_b\, (\mathrm{V}_g/\mathrm{V}_b)$. On sait que, en première approximation, le rapport des nombres de Margoulis de deux fluides ayant même nombre de Prandtl est égal au rapport des coefficients de frottement ; donc $\mathrm{Ms}_g/\mathrm{Ms}_b = f_g/f_b = \Delta \mathrm{P}_g/\Delta \mathrm{P}_2\, (\mathrm{V}_b^2/\mathrm{V}_g^2)\, (\rho_b/\rho_g)$, et comme $\mathrm{V}_b/\mathrm{V}_g = 1 - x_l$, on a

$$(2) \qquad \frac{\theta_{b_m}}{\theta_g} = (1 - \mathrm{Y})(1 - x_l)\, \frac{\Delta \mathrm{P}_g}{\Delta \mathrm{P}_2}\, \frac{\rho_b}{\rho_g},$$

Y étant de l'ordre de grandeur de x_l, et $\Delta \mathrm{P}_g/\Delta \mathrm{P}_2$ restant compris entre 1 et 1,7, θ_{b_m}/θ_g est de l'ordre de grandeur de $(1 - x_l)^2$.

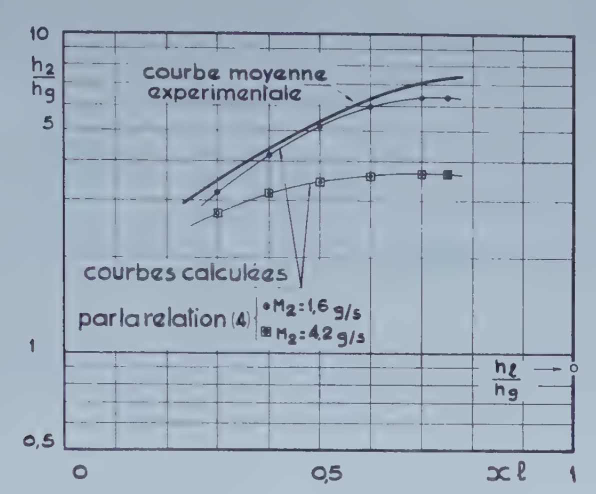
Pondération des chutes de température. — La température de mélange de l'écoulement en double phase étant par définition la moyenne des températures de chacune des zones, pondérée par les produits Mc, on a $\theta_2 = \mathrm{Y}\, \theta_{l_m} + (1 - \mathrm{Y})\, (\theta_{l_s} + \theta_{b_m})$. Comme $\theta_{l_m} < \theta_{l_s}$, on a $\theta_2 < \theta_{l_s} + (1 - \mathrm{Y})\, \theta_{b_m}$. On voit que la pondération introduit au deuxième terme un facteur favorable $1 - \mathrm{Y}$. On a donc une majorante simplifiée du rapport des températures, égal à l'inverse du rapport des coefficients de transfert en écrivant :

$$(3) \qquad \frac{h_g}{h_2} < \mathrm{Pr}\, e_0 \left(\frac{f_g}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{c_g}{c_l} \left(\frac{\rho_g}{\rho_l}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\Delta \mathrm{P}_g}{\Delta \mathrm{P}_2}\right)^{\frac{1}{2}} + (1 - \mathrm{Y})^2 (1 - x_l)\, \frac{\rho_b}{\rho_g}\, \frac{\Delta \mathrm{P}_g}{\Delta \mathrm{P}_2}.$$

Si l'on tient compte du fait que le flux n'est pas constant dans l'épaisseur du film, mais varie de φ_0 à $\varphi_0\,(1 - \mathrm{Y})$, et si de plus on exprime θ_{l_m}, on a

l'expression majorante suivante, plus proche de la réalité

$$(4)\quad \frac{h_g}{h_2} < \left(1 - \frac{2Y}{3} + \frac{Y^2}{5}\right) \mathrm{Pr}\, e_0^+ \left(\frac{f_g}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{c_g}{c_l} \left(\frac{\rho_g}{\rho_l}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\Delta P_g}{\Delta P_2}\right)^{\frac{1}{2}} + (1-Y)^2(1-x_l)\,\frac{\rho_b}{\rho_g}\,\frac{\Delta P_g}{\Delta P_2}.$$



Rapports h_2/h_g mesurés et calculés.

C'est l'inverse de cette expression qui est représentée sur la figure, en regard des résultats expérimentaux, pour deux valeurs extrêmes du débit massique. Les rapports h_2/h_g calculés sont proches des valeurs expérimentales pour les faibles titres en liquide et les faibles débits, pour lesquels le film est peu agité.

Pour les fortes valeurs, les rides de grande amplitude qu'on a observées sont la cause d'une excellente convection, et la chute de température dans le film est très inférieure à la majorante calculée.

En résumé, l'excellent accroissement du coefficient de transfert observé expérimentalement est lié à la forme stratifiée de l'écoulement. Le mécanisme peut se schématiser de la façon suivante :

— le liquide, meilleur caloporteur, se trouve contre la paroi. Malgré sa faible vitesse, il emporte un flux calorifique notable;

— la chute de température dans le gaz bénéficie de l'effet, intervenant par son carré, du fractionnement du flux, et de la rugosité constituée par les rides du film;

— la vitesse du liquide, fluide le plus dense, reste faible, de sorte que la puissance dissipée en frottement croît faiblement par rapport à la puissance calorifique transférée.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) J. HUYGHE, H. MONDIN et J. VILLENEUVE, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3015.
(2) J. HUYGHE et H. MONDIN, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 395.

(Section des Transferts thermiques du Centre d'Études nucléaires de Grenoble.)

THERMODYNAMIQUE. — *Permittivité diélectrique et facteur de champ de céramiques au titanate de baryum et strontium.* Note (*) de Mme **Monique Fetiveau**, MM. **Lucien Eyraud** et **Pierre Turlier**, transmise par M. Louis Néel.

De nombreux travaux décrivent les propriétés ferroélectriques des solutions solides (Ba, Sr) TiO_3 et la variation linéaire de la température de transition en fonction de la concentration molaire [1], [2], [3]. Quinze échantillons céramiques de concentration comprise entre $SrTiO_3$ pur et $BaTiO_3$ pur ont été préparés au laboratoire et nous ont permis de déterminer les variations de la constante de Curie et du facteur de champ, dans la zone paraélectrique, en fonction de la composition.

Pour chaque préparation, nous avons étudié la variation de la permittivité diélectrique relative ε_r en fonction de la température entre — 150 et 300°C. Les maximums des courbes $\varepsilon_r = f(\theta)$ indiquent un changement de structure cristalline.

Le maximum maximorum de ε_r est obtenu pour la température de transition T_c la plus élevée correspondant à la transformation quadratique $(\theta < T_c) \rightarrow$ cubique $(\theta > T_c)$. Les maximums inférieurs disparaissent progressivement quand on augmente la teneur en strontium. Dans la phase paraélectrique cubique, la permittivité relative suit la loi expérimentale de Curie-Weiss :

$$\varepsilon_r = \frac{C}{T - \theta_c},$$

C, constante de Curie;

θ_c, température de Curie légèrement supérieure à la température de transition T_c.

Soit E le champ électrique appliqué au matériau étudié, le champ effectif interne E′ s'écrit

$$E' = E + \beta \frac{P}{\varepsilon_0},$$

P, polarisation du diélectrique;

β, facteur de champ caractérisant l'influence de la polarisation sur le champ interne.

Un calcul simple de A. Von Hippel [4] montre qu'on peut écrire

$$P = \frac{\frac{\theta_c}{\beta}}{T - \theta_c} \varepsilon_0 E, \qquad \text{soit} \quad \varepsilon_r \# \frac{P}{\varepsilon_0 E} = \frac{\frac{\theta_c}{\beta}}{T - \theta_c}$$

avec

$$\frac{\theta_c}{\beta} = C, \quad \text{constante de Curie.}$$

Si l'on trace la courbe $1/\varepsilon_r = f(\theta)$ pour chaque échantillon dans la zone paraélectrique, on obtient une droite dont la pente est l'inverse de la

constante de Curie, l'abscisse à l'origine donne la température de Curie θ_c, l'ordonnée à l'origine, la valeur du facteur de champ β.

Des différentes courbes expérimentales précédentes, on déduit les graphiques suivants, en fonction des concentrations molaires : *fig.* 1,

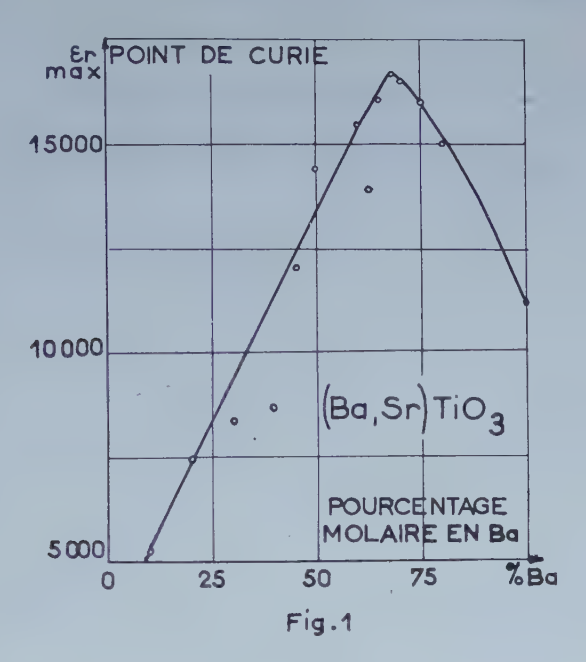


Fig. 1

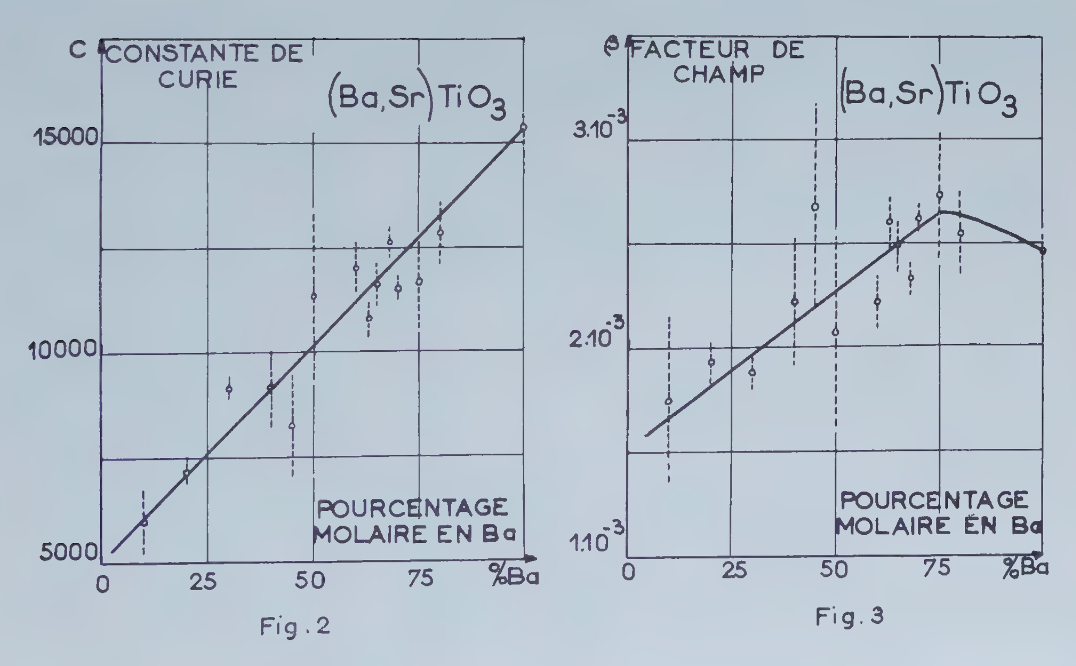


Fig. 2

Fig. 3

permittivité relative au point de transformation supérieur; *fig.* 2, constante de Curie C; *fig.* 3, facteur de champ β.

Les courbes (1) et (3) présentent un maximum pour une concentration voisine de 70 % $BaTiO_3$, pouvant correspondre à une répartition ordonnée

des ions Ba et Sr dans le réseau. L'existence d'arrangements privilégiés dans les permutations d'ions Ba et Sr doit être envisagée en relation d'une part avec la concentration, d'autre part avec les traitements thermiques subis par les céramiques.

(*) Séance du 17 juillet 1961.

(1) B. F. Rushman et M. A. Strivens, *Trans. Far. Soc.*, 42 A, 1946, p. 231.

(2) H. Gränicher et O. Jakits, *Nuovo Cimento*, n° 3, 1954, vol. XI, Série IX.

(3) I. A. Smolenski et K. H. Roslachef, *Revue de Physique appliquée*, 24, chap. 10, 1954.

(4) A. von Hippel, *Molecular Science and molecular Engineering*, The technology Press of M. I. T., 1959, chap. XV.

(*Institut National des Sciences appliquées, Lyon.*)

ONDES DE DÉTONATION. — *Phénomènes vibratoires dans les détonations dissociées.* Note (*) de MM. **Christian Brochet**, **Jean-Claude Leyer** et **Numa Manson**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Poursuivant ([1]) l'étude des détonations instables dans les mélanges $C_3H_8 + 5O_2 + ZN_2$ à la pression atmosphérique et à la température ordinaire, nous avons cherché à préciser la structure des détonations dissociées. Celles-ci ont été observées en complétant un des tubes de détonation ($\varnothing = 20$ mm, $l = 15$ à 20 m), utilisés auparavant ([1]), d'un tronçon de 50 cm, équipé de fenêtres en verre de bonne qualité optique (largeur : 3 mm) et placé dans le champ (43 cm) d'un strioscope du type Topler-Foucault. Les phases successives de la détonation, entre l'instant de sa dissociation et celui de sa reformation, ont été rendues observables dans le tronçon précédent, en ajustant la longueur du tube de détonation et en plaçant à l'intérieur de celui-ci à des distances de 0 à 2 m en amont des fenêtres, une courte (1 cm) spirale métallique en fil de 1 mm.

Parmi les phénomènes ainsi observés ([2]), nous avons plus spécialement noté, sur les enregistrements (*fig.* 1) relatifs aux détonations nettement dissociées ($Z \sim 16$), la présence dans les gaz se trouvant entre l'onde de choc C et l'onde de combustion F de stries obliques parallèles S.

A chacune de ces stries correspondait sur la partie de l'enregistrement relative aux gaz derrière le front de combustion F, une strie oblique B, qui rappelons-le ([3]), s'interprète en admettant l'existence dans ces gaz de phénomènes vibratoires transversaux.

Ce fait nous a conduits à envisager une interprétation analogue des stries obliques et selon laquelle ces stries seraient la manifestation de vibrations forcées entretenues dans le mélange frais comprimé par l'onde de choc C, par la vibration transversale des gaz brûlés.

L'interprétation précédente est basée sur les remarques suivantes : la largeur des fenêtres du tube étant dans nos expériences faible vis-à-vis du diamètre, la lumière qui atteint l'émulsion photographique traverse une bande d'azimuth $\theta_0 \mp \Delta\theta$ étroite ($\Delta\theta$ faible) et par conséquent les variations δE d'éclairement enregistrées sur le striogramme sont uniquement dues à la moyenne, suivant le diamètre du tube, des déviations longitudinales du faisceau lumineux. Or les variations de pression δp dans une colonne cylindrique de rayon R exprimées en coordonnées cylindriques (r, X, θ) liées au fluide peuvent être définies par ([4]) :

$$(1) \qquad \delta p = \sum_m \sum_n A_{mn} J_n\left(\beta_{mn} \frac{r}{R}\right) \exp j(n\theta + kX - \omega t),$$

où A_{mn} est l'amplitude du mode vibratoire défini par les entiers m et n; $J_n(\beta_{mn}\, r/R)$, la fonction de Bessel de première espèce; ω, la pulsation, liée

au nombre d'onde k de la composante longitudinale par

$$k = \frac{\omega}{a}\left(1 - \frac{\omega_r^2}{\omega^2}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{2}$$

($\omega_r = \beta_{mn} a/\mathrm{R}$ étant la pulsation du mode purement transverse, et a, la célérité du son) et l'on voit que ces variations d'éclairement $\delta\mathrm{E}$ seront telles que

$$\delta\mathrm{E} \frac{1}{1} \int_{-\mathrm{R}}^{+\mathrm{R}} \left(\frac{\partial(\delta p)}{\partial x}\right)_{\theta=\theta_0} dr \frac{1}{1} \exp(k\mathrm{X} - \omega t). \tag{3}$$

Dans le cas de vibrations purement transversales : $\omega = \omega_r$, $k = 0$ et $\delta\mathrm{E}$ est indépendant de X, c'est-à-dire que les stries observées dans un

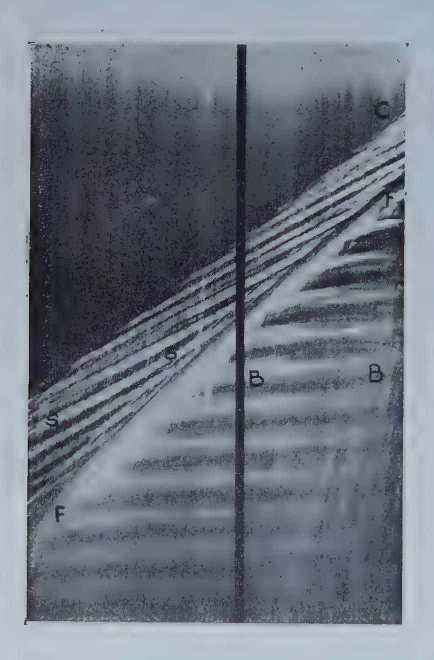


Fig. 1.

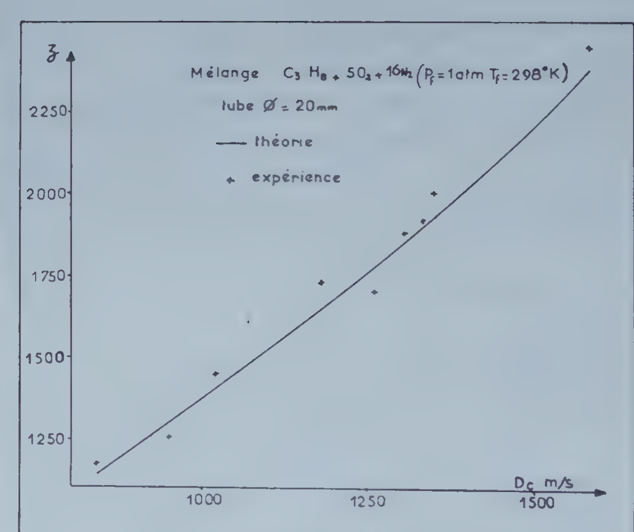


Fig. 2.

plan x, t (x étant l'abscisse liée au tube) sont horizontales, comme cela a lieu en particulier pour les gaz brûlés en arrière de l'onde de combustion F.

Si maintenant on considère un phénomène vibratoire de pulsation ω, entretenu par une vibration transversale de pulsation $\beta_{mn} a_b/\mathrm{R}$, dans le milieu entre le choc C et l'onde de combustion F où la célérité du son est $a_c \neq a_b$, k est différent de 0 et d'après (3) $\delta\mathrm{E}$ reprend la même valeur chaque fois que

$$\omega t - k\mathrm{X} = 2\alpha\pi \qquad (\alpha = 0, 1, 2, \ldots). \tag{4}$$

En introduisant dans cette dernière relation la vitesse absolue V_c du gaz qui est le siège de la vibration forcée, nous voyons que les valeurs

maximales de l'éclairement seront réparties dans le plan x, t suivant des droites telles que

$$(\omega + kV_c)t - kx = 2\alpha\pi,$$

c'est-à-dire dont la pente, compte tenu de (2) (où $\omega = \beta_{mn}\, a_b/R$ et $\omega_r = \beta_{mn} a_c/R$) est

(5) $$z = \frac{\omega}{k} + V_c = \frac{a_c a_b}{(a_b^2 - a_c^2)^{\frac{1}{2}}} + V_c.$$

Ayant déduit la célérité du son a_b dans les gaz brûlés de la fréquence N_b des stries B [$N_b \doteq 1{,}841\, a_b/2\,\pi R$ ([3])], la vitesse V_c et la célérité du son a_c de la célérité D_c de l'onde de choc (à l'aide des relations de la théorie des ondes de choc et la valeur $\gamma_c = 1{,}36$ du rapport des chaleurs spécifiques des gaz) nous avons pu déterminer ainsi la variation de z en fonction de D_c (*fig.* 2) et comparer avec les valeurs de z mesurées directement sur les enregistrements.

L'accord satisfaisant (compte tenu de la précision $\pm$ 5 à 8 % des mesures de D_c et de z) entre ces deux groupes de valeurs peut être considéré comme une confirmation de l'existence dans les gaz situés entre l'onde de choc et l'onde de combustion de vibrations forcées de même fréquence que les vibrations transversales dans les gaz brûlés et permet de présumer que ces phénomènes jouent dans l'entretien de l'onde de choc et par conséquent dans le mécanisme de reformation (et probablement aussi de formation) de la détonation, un rôle sinon primordial du moins important.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) CH. BROCHET, J. BROSSARD et N. MANSON, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3949.

(2) Ceux-ci seront décrits dans leur ensemble dans une Communication au Colloque international du C. N. R. S. sur les *Ondes de détonation* (Paris, 28 août-2 septembre 1961).

(3) N. MANSON, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 46; J. FAY, *Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 942.

(4) PH. MORSE, *Vibrations and Sound*, Mc Graw Hill, 2e éd., New-York, 1948, p. 298.

(*Laboratoire de Thermodynamique, Université de Poitiers.*)

SEMI-CONDUCTEURS. — *Sur la validité de la formule donnant la variation du gain en courant en court-circuit d'un transistor monté en émetteur commun, en fonction de la fréquence.* Note de M. **Roger Morelière**, transmise par M. Charles Camichel.

L'auteur montre que les divers facteurs susceptibles de modifier le gain en courant en court-circuit β d'un transistor monté en émetteur commun, ne restreignent pratiquement pas la validité de la relation donnant, en coordonnées réduites, la variation de β avec la fréquence.

La variation de β en fonction de la fréquence peut dans le cas de différents transistors être approximativement représentée par une courbe unique en coordonnées réduites, de la forme

$$\frac{\beta}{\beta_0} = \frac{1}{\left[1+\left(\frac{f}{f_{c\beta}}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}}, \qquad (1)$$

β_0 étant le gain en court-circuit à basse fréquence;

$f_{c\beta}$ étant la fréquence de coupure en émetteur commun.

Il nous a paru intéressant de vérifier si cette même relation est également valable dans le cas d'un transistor donné, dont on modifie la valeur du gain soit par variation du point de fonctionnement, soit par variation de la température de sa jonction collecteur base.

Les variations du point de fonctionnement ont été réalisées soit à puissance dissipée constante, soit à puissance dissipée variable. Dans chacun des deux cas les mesures ont été effectuées en maintenant la température de la jonction à 25°C. Pour cela on plaçait le transistor dans une enceinte thermostatique dont la température était fixée en tenant compte de la puissance dissipée et de la résistance thermique du boîtier préalablement déterminée.

Dans toutes ces expériences effectuées sur des transistors B. F. faible niveau, nous avons constaté que les courbes (β/β_0) $(f/f_{c\beta})$ étaient pratiquement superposables et nous avons pu vérifier qu'elles suivaient de très près la courbe théorique déduite de la relation approchée (1), les écarts observés n'ayant jamais dépassé 2 %.

Les figures 1 et 2 donnent un exemple des résultats obtenus.

La figure 1 montre la variation (β/β_0) $(f/f_{c\beta})$ pour un transistor dont le point de fonctionnement varie mais dont la température de la jonction est maintenue à 25°C.

La courbe représentée est déduite de la formule théorique.

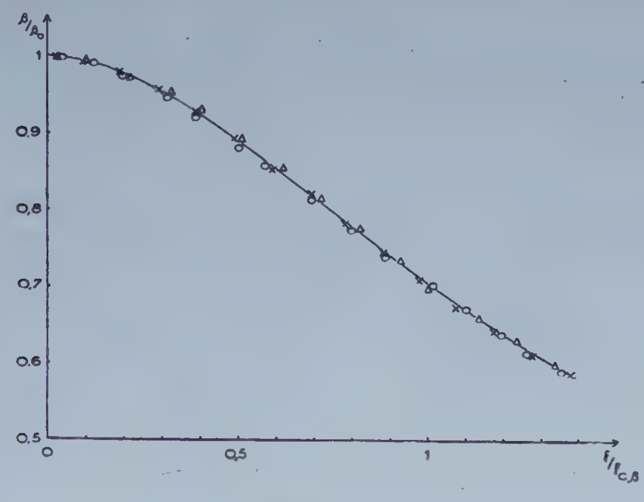


Fig. 1.

Les points △ correspondent à $V_{CB} = 10$ V, $I_C = 2$ mA, $\beta_0 = 58,2$.
Les points ○ correspondent à $V_{CB} = 2$ V, $I_C = 10$ mA, $\beta_0 = 34,5$.
Les points × correspondent à $V_{CB} = 5$ V, $I_C = 5$ mA, $\beta_0 = 47,1$.

La figure 2 montre la variation $(\beta/\beta_0)(f/f_{c\beta})$ pour un transistor dont on a fait varier la température.

La courbe représentée est déduite de la formule théorique.

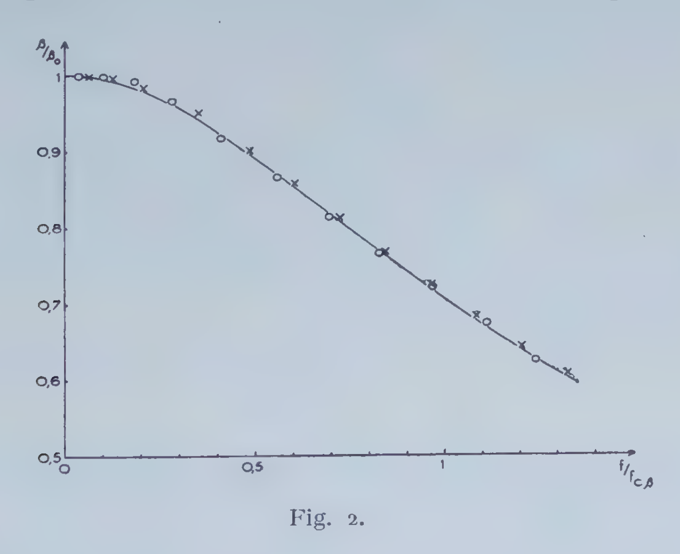


Fig. 2.

Les points × correspondent à une température de 30°C, $\beta_0 = 47,3$.
Les points ○ correspondent à une température de — 20°C, $\beta_0 = 36$.

(Laboratoire des semi-conducteurs,
École Nationale Supérieure d'Électrotechnique.
d'Électronique et d'Hydraulique, 2, rue des Écoles, Toulouse.)

SEMI-CONDUCTEURS. — *Influence de l'état de surface sur la sensibilité photoélectrique des jonctions p-n d'antimoniure d'indium.* Note (*) de M. **Yves Marfaing**, transmise par M. Gaston Dupouy.

La sensibilité photoélectrique des jonctions de InSb s'étend, à la température de 77°K, jusque dans l'infrarouge moyen : la coupure se produit aux environs de 5,8 μ. Pour les longueurs d'onde inférieures à 4,5 μ, le coefficient d'absorption du semi-conducteur prend des valeurs élevées, et une partie importante du rayonnement est absorbée dans une couche superficielle de faible épaisseur; les propriétés de la surface doivent alors affecter la sensibilité photoélectrique. Les expériences que nous présentons ont pour but de montrer que la sensibilité d'une cellule dans la région de forte absorption est fonction des charges électriques localisées à sa surface. Nous relierons d'abord la réponse photoélectrique à la vitesse de recombinaison superficielle; puis, nous exprimerons celle-ci en fonction d'un paramètre décrivant l'état de la surface.

1. *Réponse à une radiation très absorbée.* — Nous considérons une cellule *p-n* illuminée sur sa face *p* et normalement au plan de la jonction par un flux de photons de densité constante N_0 et de longueur d'onde variable entre 2,8 et 4,5 μ. Dans cet intervalle, le rendement quantique est égal à l'unité ([1]), et la densité du courant de court-circuit à travers la jonction est donnée par

$$I_i = q N_0 (1 - R) \alpha_0, \tag{1}$$

où q désigne la charge de l'électron et R le coefficient de réflexion en surface. α_0 est le facteur de collection, ou rapport du nombre d'électrons atteignant la jonction au nombre d'électrons créés. α_0 dépend des propriétés de la surface et de la couche p; il a pour expression, dans le cas d'une vitesse de recombinaison superficielle élevée s,

$$\alpha_0 = \frac{2 L}{s \tau \operatorname{sh}\left(\dfrac{w}{L}\right)}, \tag{2}$$

où w est la profondeur de jonction, L et τ, respectivement la longueur de diffusion et la durée de vie des électrons.

En résumé, le courant de court-circuit I_i est indépendant de la longueur d'onde dans l'intervalle 2,5-4 μ; la valeur de I_i est alors inversement proportionnelle à la vitesse de recombinaison superficielle.

2. *Expression de la vitesse de recombinaison.* — Le mécanisme de recombinaison superficielle prédominant est celui qui met en jeu des niveaux de pièges. La vitesse de recombinaison dépendra donc de la position de ces niveaux à l'intérieur de la bande interdite, et aussi des densités de

porteurs libres présentes à la surface. Ces densités peuvent s'exprimer en fonction du potentiel de surface Φ_s (*fig.* 1). Φ_s est déterminé par la valeur des charges électriques superficielles; il est positif lorsque le niveau de Fermi réel est au-dessus du niveau de Fermi de l'échantillon intrinsèque Ψ_s. Pour un niveau de pièges déterminé, il est ainsi possible de figurer la varia-

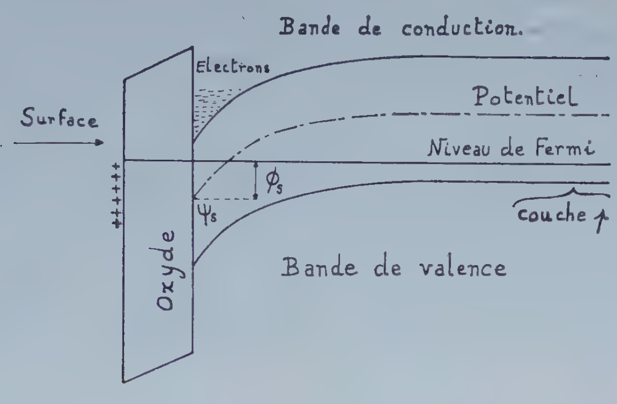


Fig. 1.

tion de s en fonction du potentiel de surface Φ_s [2] (*fig.* 2). La courbe est symétrique autour d'une valeur Φ_0, fonction des sections de capture des pièges pour les électrons et les trous, et qui est négative dans le cas de InSb.

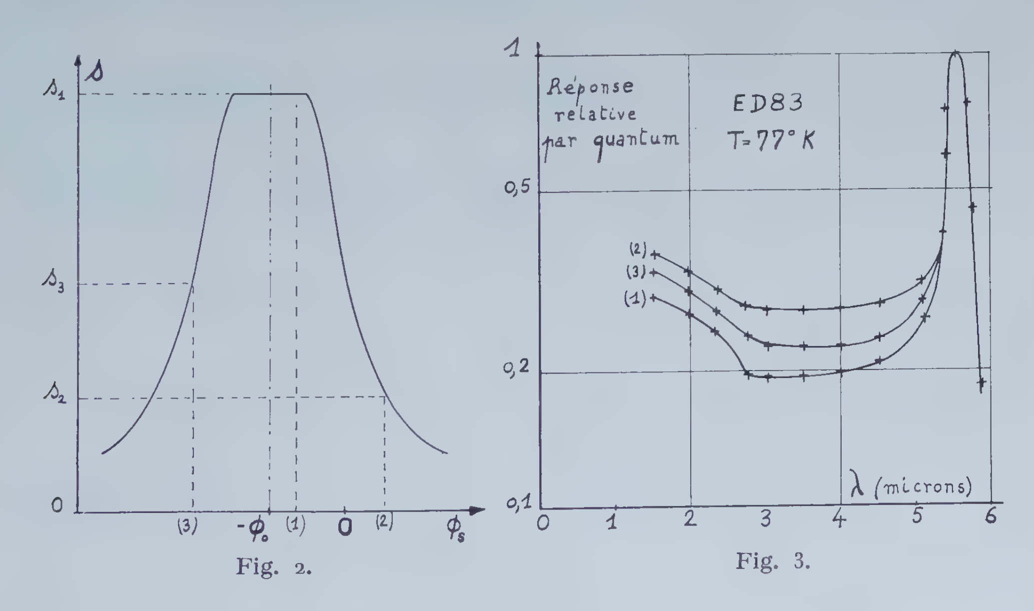


Fig. 2.

Fig. 3.

3. *Variation de la sensibilité photoélectrique.* — L'exposition d'une cellule à différentes atmosphères permet de modifier le signe et la densité des charges superficielles et, par suite, la valeur de Φ_s; alors, la vitesse de recombinaison s et le courant de court-circuit I_i doivent varier dans le sens prévu respectivement par la figure 2 et la relation (2).

Pour le montrer, nous avons relevé, sur une jonction de InSb préparée par exodiffusion, les courbes de réponse spectrale relative pour une densité de photons incidents constante : la tension de circuit-ouvert, proportionnelle à I_i, est mesurée en fonction de la longueur d'onde du rayonnement. Trois états différents de la surface ont été obtenus, au moyen de :

1° un étuvage sous vide. La densité de charges superficielles est minimale; Φ_s est négatif comme le potentiel de la région intérieure de type p; la vitesse de recombinaison est s_1, la courbe de réponse relevée est la courbe 1 (*fig.* 3);

2° une admission de vapeur d'eau. La surface se couvre de charges positives; la densité d'électrons à la surface augmente, afin que la neutralité électrique soit respectée, et Φ_s devient positif; la vitesse de recombinaison est s_2, la courbe de réponse est la courbe 2;

3° une admission d'oxygène. La surface se couvre de charges négatives; la densité superficielle de trous devient très élevée, et Φ_s est fortement négatif; la vitesse de recombinaison est s_3, la courbe de réponse est la courbe 3.

Ainsi, ces expériences montrent que la sensibilité photoélectrique des jonctions de InSb dans la région de forte absorption subit, en fonction du potentiel de surface, des variations importantes qui sont en accord avec les prévisions théoriques. Ces résultats peuvent être mis à profit si l'on recherche la plus grande sensibilité possible.

(*) Séance du 17 juillet 1961.

(1) D. W. Goodwin, *Report of the meeting of Semi-Conductors*, Rugby, 1956, p. 137

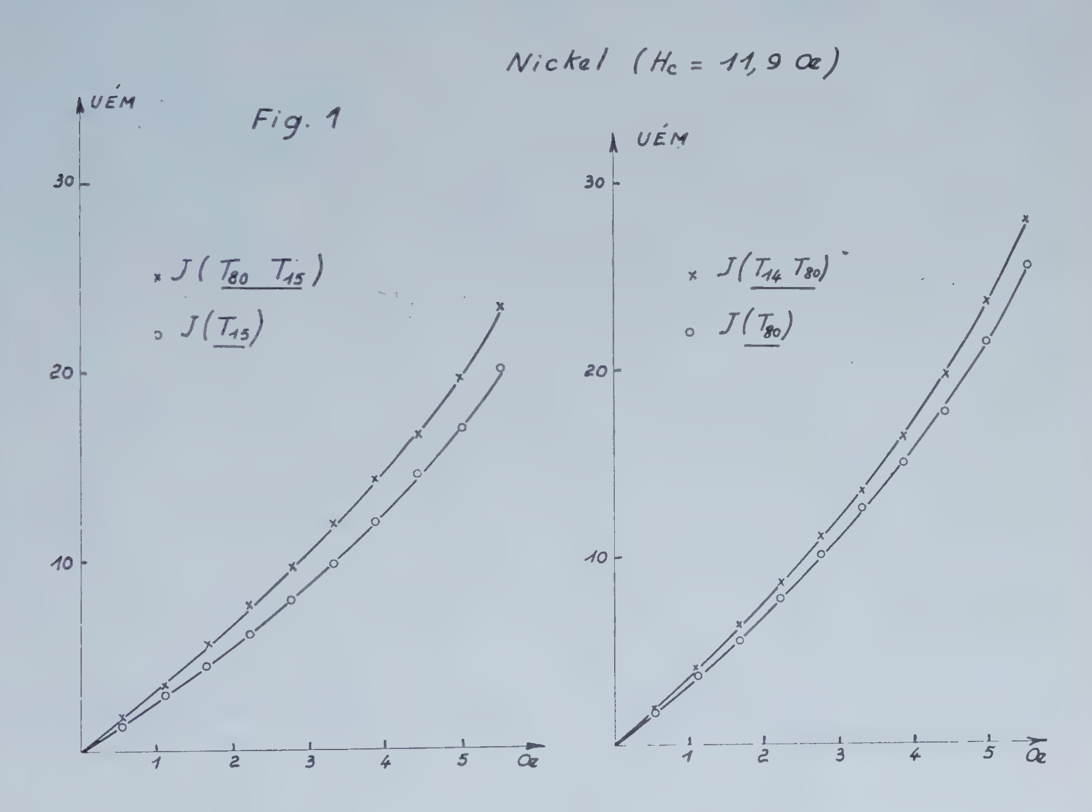
(2) A. Many, E. Harnik et Y. Margoninski, *Semiconductor Surface Physics*, R. H. Kingston, 1957, p. 85.

(*Laboratoire du Magnétisme et de Physique du Solide, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

MAGNÉTISME. — *Susceptibilité anomale de la première aimantation sur un fil de nickel.* Note (*) de M. **Osamu Yamada**, transmise par M. Louis Néel.

Dans un fil de nickel, dans le domaine de Rayleigh, l'effet d'augmentation anomale de la première aimantation est plus grand pour un refroidissement que pour un échauffement, contrairement à ce qui se passe dans un fil d'acier.

Ainsi que nous l'avons montré dans des Notes antérieures ([1]), ([2]) dont nous reprenons les notations, on observe sur un acier une augmentation anomale très nette de la susceptibilité de première aimantation pour un échauffement, tandis que l'augmentation est très petite pour un refroidissement. Par contre, dans un fil de nickel ($H_c = 11{,}9$ Oe), cette augmentation anomale de la susceptibilité se présente, pour un échauffement et pour un refroidissement, comme le montre la figure 1.



Nous avons donc

(1) $$Y_e(T_a T_b) = J(\underline{T_a T_b}) - J(\underline{T_b})$$ (pour l'échauffement),

(2) $$Y_r(T_b T_a) = J(\underline{T_b T_a}) - J(\underline{T_a})$$ (pour le refroidissement);

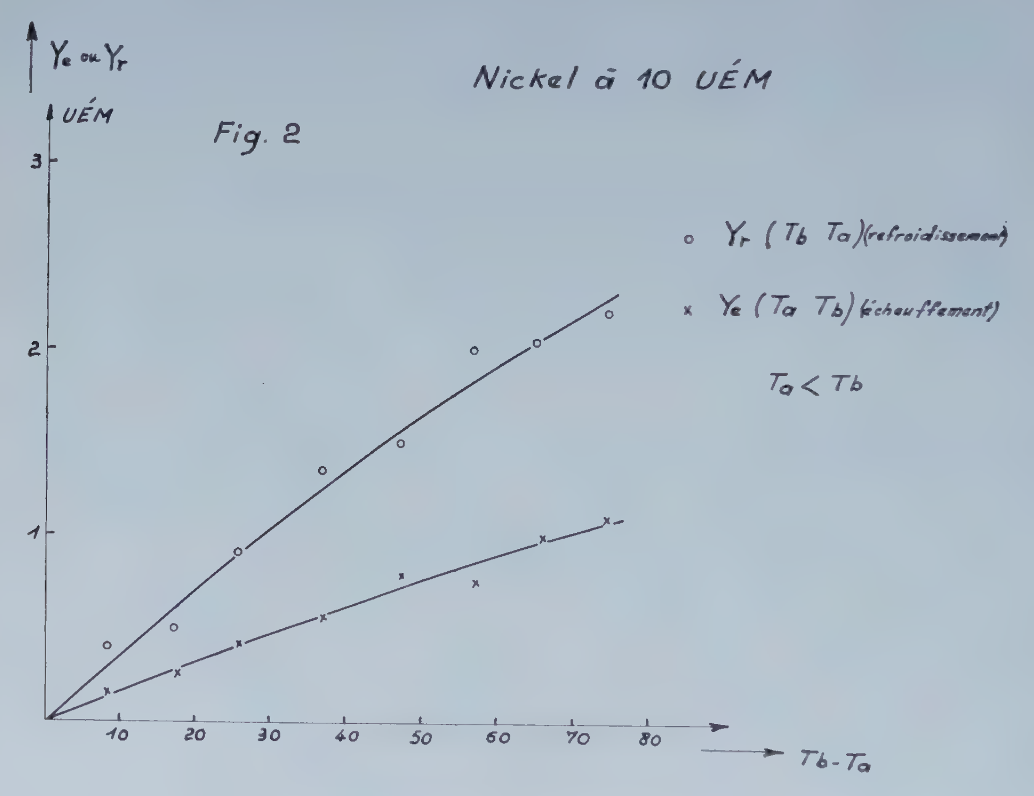
où $T_a < T_b$.

La proportionnalité de Y_e ou Y_r à l'aimantation J étant toujours valable comme dans le cas d'acier ([2]) on peut représenter Y_e et Y_r par les formules suivantes :

$$Y_e(T_a T_b) = k_{ye} J(\underline{T_b}) T^n, \tag{3}$$

$$Y_r(T_b T_a) = k_{yr} J(\underline{T_a}) T^n, \tag{4}$$

où l'on désigne par T la différence des deux températures T_a et T_b et par k_{ye} une constante, dans le cas de l'échauffement et par k_{yr} pour le cas du refroidissement. La figure 2 donne les valeurs $Y_e(T_a T_b)$ et $Y_r(T_b T_a)$ pour $J(\underline{T_b}) = 10$ u. é. m. et $J(\underline{T_a}) = 10$ u. é. m. en fonction de T. On remarque que l'effet d'augmentation de la susceptibilité de première aimantation est plus grand pour un refroidissement que pour un échauffement ce qui est le contraire dans le cas d'un acier.



D'après les résultats de la figure 2 nous avons obtenu pour un échauffement et pour un refroidissement à peu près la même valeur de n :

$$n = 0,90.$$

Les valeurs k_{ye} et k_{yr} sont déterminées pour un échauffement :

$$k_{ye} = 2,2.10^{-3}$$

et pour un refroidissement :

$$k_{yr} = 4,8.10^{-3}.$$

On peut penser que le grand effet de cette augmentation de la susceptibilité pour un refroidissement sur un fil de nickel provient de la magnétostriction négative de cette substance, tandis que le grand effet de l'échauffement d'un fil d'acier est causé par la magnétostriction positive de la direction [100] de l'acier.

(*) Séance du 10 juillet 1961.
(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4313.
(2) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 860.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Institut Fourier, place du Doyen-Gosse, Grenoble.*)

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Comparaison du spectre infrarouge des molécules* H_2S *et* HDS *en solution.* Note (*) de MM. **Pierre Saumagne, Jean Lascombe** et **Jame Devaure**, présentée par M. Jean Lecomte.

Le spectre infrarouge du sulfure d'hydrogène léger, à l'état gazeux, présente, dans la région des vibrations de valence, une absorption complexe différente de celle observée pour les autres molécules H_2X. Selon Hainer et King ([1]), cette absorption correspondrait à la vibration de valence antisymétrique ν_3 qui serait, comme pour les autres molécules H_2X, plus active que la vibration de valence symétrique ν_1. Allen, Plyler, Cross et Blaine ([2]) l'attribuent, au contraire, à la vibration ν_1 et calculent pour cette dernière une fréquence de 2 614,5 cm^{-1} en accord avec les résultats de la spectroscopie Raman ([3]); ils assignent aussi quelques raies de faible intensité à la vibration ν_3 dont la fréquence serait 2 629 cm^{-1}. A l'état dissous dans les solvants organiques, on observe une seule bande vers 2 600 cm^{-1} ([4]), ([5]); afin d'en préciser l'attribution, nous avons étudié les spectres infrarouges des molécules isotopiques HDS et D_2S en solution.

Des mélanges de sulfures HDS et D_2S ont été préparés en hydrolysant le sulfure d'aluminium au moyen d'eau lourde de titre variable et ont été condensés dans le tétrachlorure de carbone. Les spectres des solutions enregistrés dans les régions de 1900 et 2 600 cm^{-1} sont reproduits sur la figure 1. La courbe (*a*) correspond à une solution très riche en molécules D_2S : le massif d'absorption vers 1 880 cm^{-1} est dû aux vibrations de valence du sulfure de deutérium et la bande à 2 747 cm^{-1}, déjà observée pour ce composé à l'état gazeux, s'attribue à une vibration de combinaison ([6]), ([7]). Quand le taux en hydrogène augmente (courbes *b* et *c*), l'intensité de la bande à 2 747 cm^{-1} diminue, et il apparaît une absorption à 2 602 cm^{-1}, attribuable à la vibration de valence ν_{SH} de la molécule HDS. La bande dissymétrique ν_{H_2S}, correspondant au sulfure d'hydrogène léger dans le tétrachlorure de carbone est à 2 595 cm^{-1} (courbe *d*). En solution, dans le sulfure de carbone et dans le dioxanne, des résultats analogues aux précédents s'obtiennent. Les fréquences ν_{SH} de HDS et ν_{H_2S} ont les valeurs suivantes :

sulfure de carbone :

$$\nu_{H_2S} = 2\,586 \pm 2\,cm^{-1}, \qquad \nu_{SH} = 2\,589 \pm 2\,cm^{-1};$$

dioxanne :

$$\nu_{H_2S} = 2\,558 \pm 2\,cm^{-1}, \qquad \nu_{SH} = 2\,562 \pm 2\,cm^{-1}.$$

Dans les trois solvants, la fréquence ν_{SH} reste supérieure à la fréquence ν_{H_2S}, l'effet de la dissolution étant sensiblement le même sur les

deux bandes. Par analogie avec les molécules HDO et H_2O [8], on peut admettre que l'inégalité $\nu_{3(H_2S)} > \nu_{SH(HDS)} > \nu_{1(H_2S)}$ doit être vérifiée. On conclut donc que la vibration ν_1 se montre la principale responsable de la bande ν_{H_2S}; ainsi, en solution, celle-ci serait plus active que la vibration ν_3, ce qui apparaît cohérent avec les conclusions de Allen, Plyler, Cross et Blaine [2], relatives à l'état gazeux.

La bande vers 2 600 cm^{-1} de la molécule H_2S en solution, reste toujours plus large que celle de la molécule HDS : ce fait est particulièrement net avec le dioxanne (*fig.* 2); l'absorption propre à la vibration ν_3 pourrait expliquer cet élargissement. L'examen de la bande ν_{H_2S} du sulfure d'hydrogène léger dans le tétrachlorure de carbone confirme cette interprétation (*fig.* 1). On observe, vers les hautes fréquences, deux épaulements,

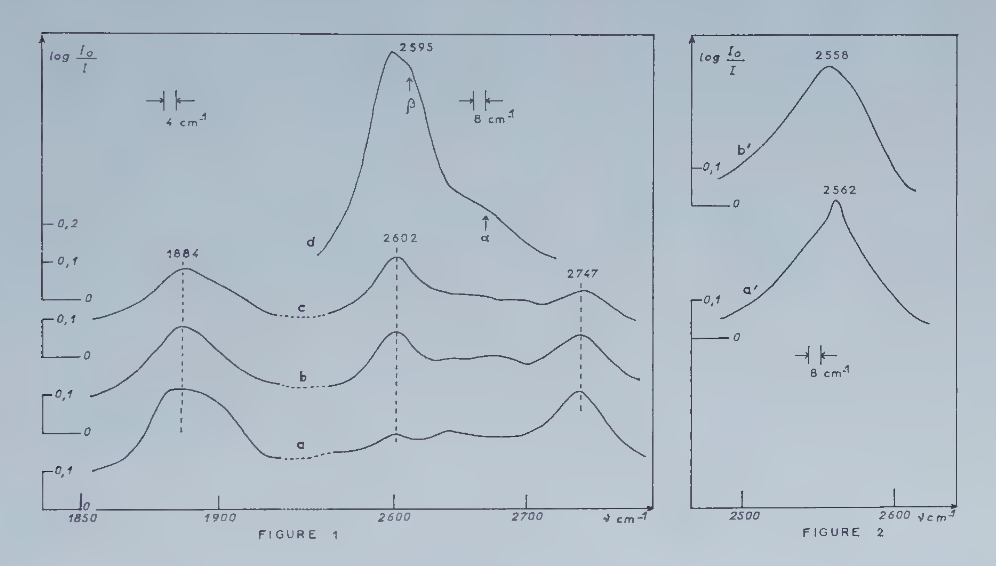


Fig. 1. — Spectres infrarouges de HDS, D_2S et S_2H dans le tétrachlorure de carbone. *a*, mélanges obtenus par hydrolyse de Al_2S_3 avec une eau lourde à 98 % de deutérium; *b*, par une eau lourde à 85 %; *c*, par une eau lourde à 70 %; *d*, H_2S pur. Épaisseur de cuve d'absorption : 1 cm.

Fig. 2. — Spectres infrarouges des solutions dans le dioxanne de : *a'*, mélange HDS et D_2S; *b'*, H_2S pur. Épaisseur de cuve d'absorption : 0,05 cm. Spectromètre Perkin Elmer 21 C prisme CaF_2. Les spectres ont été vérifiés avec un spectromètre Perkin Elmer 112 G muni d'un réseau à 750 traits/cm.

si le premier α situé vers 2 680 cm^{-1} est dû à un reste de structure rotationnelle [4], [9], le second β, vers 2 610 cm^{-1} semble attribuable à la vibration ν_3.

Notons enfin (*fig.* 1) que la bande ν_{D_2S} (courbe *a*), vers 1 880 cm^{-1}, a comme la bande ν_{H_2S} à 2 595 cm^{-1} (courbe *d*) un profil dissymétrique, tandis que la bande ν_{SD} de HDS est probablement plus symétrique (courbe *c*).

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) R. M. Hainer et G. W. King, *J. Chem. Phys.*, 15, 1947, p. 89.

(2) H. C. Allen, L. R. Blaine, E. K. Plyler et P. C. Cross, *J. Chem. Phys.*, **24**, 1956, p. 35.

(3) G. M. Murphy et J. E. Vance, *J. Chem. Phys.*, 5, 1937, p. 567.

(4) P. Saumagne et M. L. Josien, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1956, p. 937.

(5) P. Saumagne, P. Dizabo et M. L. Josien, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1957, p. 423.

(6) C. R. Bailey, J. W. Thompson et J. B. Hale, *J. Chem. Phys.*, 4, 1936, p. 625.

(7) A. H. et H. H. Nielsen, *J. Chem. Phys.*, 5, 1937, p. 277.

(8) P. Saumagne et M. L. Josien, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1958, p. 813.

(9) J. Lascombe, Pham-Van Huong et M. L. Josien, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1959, p. 1175.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude de la réaction de rupture du deuton par des neutrons de* 14,1 MeV. Note (*) de MM. **Claude Bonnel** et **Philippe Lévy**, présentée par M. Louis de Broglie.

Étude de la rupture du deuton par des neutrons de 14,1 MeV, à deux angles, et comparaison des spectres d'énergie obtenus aux résultats antérieurs et aux prévisions théoriques.

L'appareillage décrit précédemment [1], [2] est particulièrement adapté à l'étude de la réaction de rupture du deuton $n + d \rightarrow n + n + p$. En effet, la difficulté de cette mesure provient de ce qu'il est nécessaire de mesurer l'intensité du flux des protons en présence d'un grand nombre de deutons dû à la réaction de la diffusion élastique, deutons dont l'énergie s'étend sur une grande partie du spectre, par suite de l'existence de neutrons incidents dégradés en énergie.

Les résultats antérieurs [3] étant très imprécis, notre appareillage permettant d'éliminer en une seule fois les deutons, donc bien plus rapidement que par les méthodes précédentes et avec une meilleure précision, nous avons repris cette recherche. Les figures 1 et 2 montrent les résultats

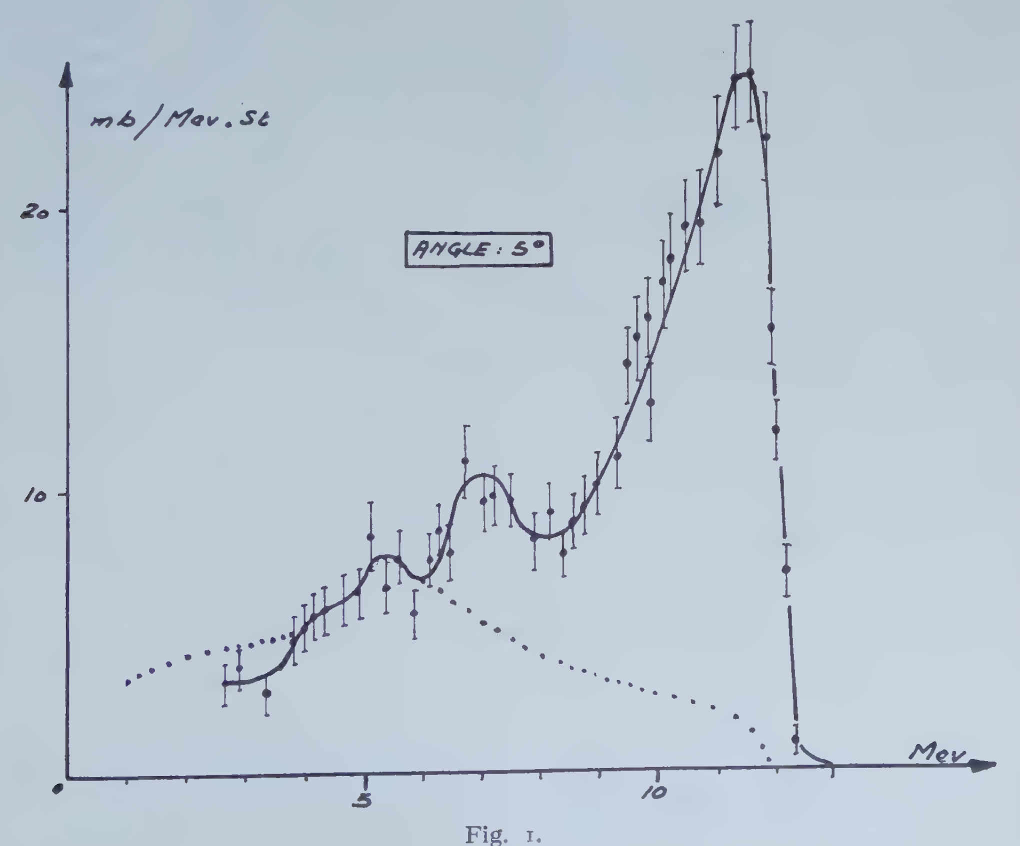


Fig. 1.

obtenus à 5 et 15° moyens. La figure 3 indique les résultats donnés par la théorie de Franck et Gamel, et les points obtenus par Seagraves ([4]). On

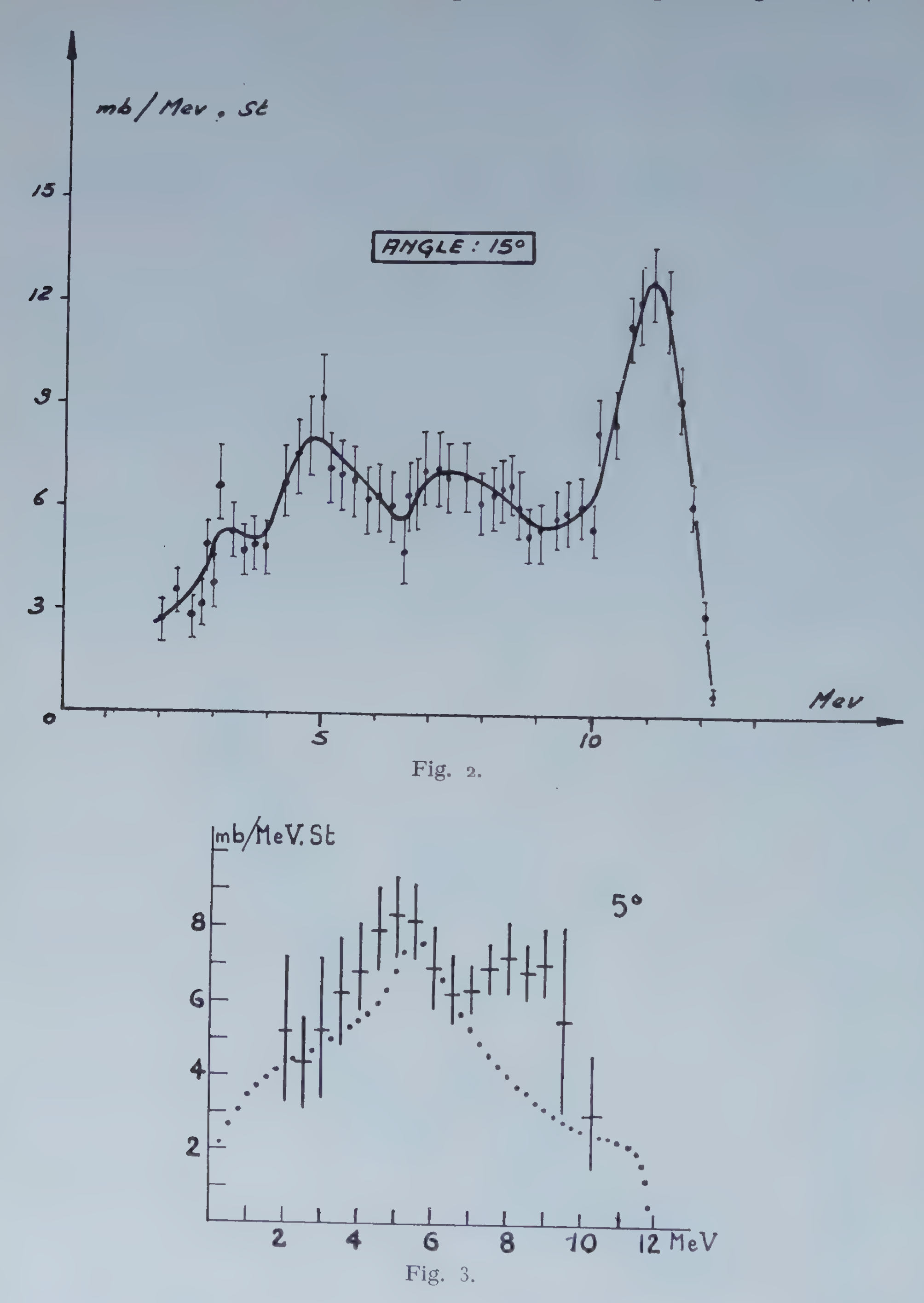


Fig. 2.

Fig. 3.

voit qu'il n'y a accord avec la courbe théorique de Franck et Gamel ([5]), ([6]) que pour les basses énergies, et que d'autre part, les points de Seagraves correspondent assez bien aux points obtenus dans cette zone d'énergie.

Les spectres de neutrons produits dans la réaction (*p*, *d*) présentent eux aussi un pic prononcé de neutrons vers l'avant. Les théories d'Heckrotte (7) et plus récemment de Komarov et Popova (8), (9) rendent parfaitement compte de l'allure de ces courbes, en introduisant l'interaction de deux protons dans l'état final, interaction qui n'intervient pas dans le traitement de Franck et Gamel.

La transposition de cette théorie à la réaction (*n*, *d*) en introduisant un « dineutron virtuel » dans l'état final permettrait de tirer de nos résultats des renseignements intéressants sur les forces d'interaction neutrons-neutrons. Une étude est en cours à ce sujet.

Notons que les valeurs de sections efficaces différentielles trouvées :

à 5° : 101 mb/st (Seagraves : 60 ± 4,5; Franck-Gamel : 49,16);

à 15° : 75,1 mb/st (Seagraves : 49,6; Franck-Gamel : 42,34)

sont plus compatibles avec la valeur de la section efficace totale pour la réaction (*n*, *p*) déduite de la différence entre la section efficace totale d'absorption et la section de diffusion élastique (150 mb).

Des résultats récents de Kuo et coll. (10) à 14,4 MeV, donnent des courbes analogues aux notres, avec toutefois une différence dans l'importance du pic aux hautes énergies.

(*) Séance du 17 juillet 1961.

(1) C. Bonnel et Ph. Lévy, *Comptes rendus*, 15, 1961, p. 2214.
(2) C. Bonnel et Ph. Lévy, *J. Phys. Rad.* (sous presse).
(3) Seagraves et coll., *Phys. Rev.*, 97, 1954, p. 757.
(4) Seagraves et coll., *Ibid.*, *fig.* 9.
(5) Franck et Gamel, *Phys. Rev.*, 93, 1954, p. 463.
(6) Franck et Gamel, *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 1204.
(7) W. Heckrotte et M. Mac Gregor, *Phys. Rev.*, 111, 1958, p. 593.
(8) Komarov et Popova, *Soviet Phys. Jept.*, 11, 1960, p. 1123.
(9) Komarov et Popova, *Rev. Mod. Phys.*, 18, 1960.
(10) Kuo et coll., *Phys. Rev. Lett.*, 6, 1961, p. 356.

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Polarisation dynamique nucléaire en champ moyen* (78 gauss), *des solutions alcooliques de semiquinones*. Note (*) de M. **Robert Battut**, M[lle] **Ginette Berthet** et M. **Jean-Pierre Imbaud**, transmise par M. Louis Néel.

Nous avons observé, avec un rapport signal sur bruit satisfaisant par la méthode de balayage large, à 78 gauss, la résonance nucléaire des protons d'une solution alcoolique de benzosemiquinone en utilisant l'amplification du signal par polarisation dynamique.

1. *Introduction*. — On sait que les solutions alcooliques de semiquinones présentent une absorption due à la résonance paramagnétique électronique relativement intense, douée de structure hyperfine (1), (2), ce qui permet de penser qu'une polarisation des protons de l'alcool peut être observée par saturation de la raie de résonance paramagnétique électronique.

Nous avons réalisé, en champ moyen, un dispositif permettant de mettre cette polarisation en évidence.

2. *Dispositif expérimental*. — 1° Le champ continu H_0 de 78 gauss est obtenu avec deux bobines de Helmholtz réalisées actuellement de façon assez sommaire, leur rayon moyen n'étant que de 85 mm. Elles donnent cependant, avec les échantillons utilisés, un champ suffisamment homogène pour l'observation du phénomène.

A ces bobines sont adjointes deux bobines de balayage, alimentées en courant alternatif 50 périodes.

2° Le champ radiofréquence H_n correspondant à la résonance nucléaire est obtenu au moyen d'un oscillateur autodyne de type classique de Pound (3), modifié pour fonctionner au voisinage de 330 kHz et permettant simultanément la détection du signal nucléaire.

La sensibilité de cet autodyne est telle que le signal de résonance des protons de l'eau en présence de chlorure ferrique a été observé sur l'écran d'un oscillographe cathodique, par la méthode de balayage large, avec un rapport signal sur bruit de l'ordre de 4, en opérant sur un échantillon de 7 cm^3.

3° Le champ H_e destiné à saturer la résonance électronique est créé par un émetteur de puissance (30 W) piloté par quartz et fonctionnant à 219,6 MHz. La puissance en très haute fréquence est amenée à l'intérieur de l'échantillon par l'intermédiaire d'une ligne demi-onde couplée à l'émetteur (*fig.* 1).

3. *Résultats obtenus*. — Nous avons observé successivement la polarisation dynamique des protons de l'alcool dans des solutions M/400 de benzosemiquinones et de benzosemiquinones chlorosubstituées. Les résultats sont qualitativement les mêmes.

En l'absence de puissance en très haute fréquence, ou même lorsque cette puissance est faible, aucun signal des protons de l'alcool n'est observable. Lorsqu'on augmente la puissance, en vue de chercher à obtenir la saturation, il apparaît un signal de résonance nucléaire avec « wiggles », dont l'intensité va en croissant assez rapidement jusqu'au maximum, ce qui indique que la saturation du signal électronique est atteinte.

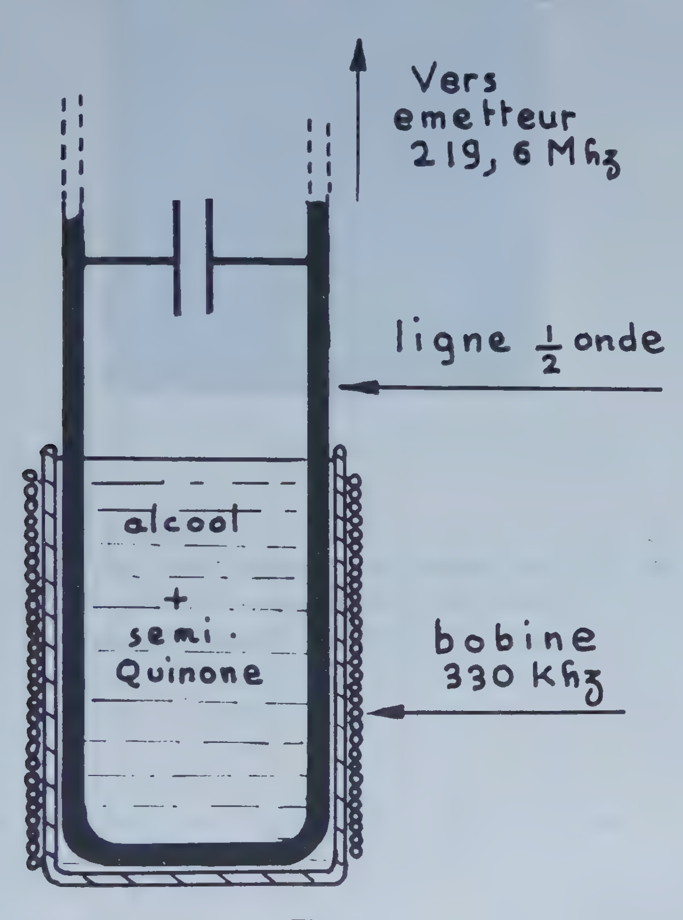


Fig. 1.

Comme le montre la figure 2 représentant une photographie du signal obtenu à l'oscilloscope, le rapport signal sur bruit est satisfaisant.

Le dispositif utilisé ne permet pas de détecter simultanément le signal de résonance paramagnétique électronique.

Nous travaillons à une fréquence du champ H_e de 219,6 MHz. Le calcul conduit à chercher le phénomène de polarisation dynamique des noyaux à la fréquence de 333 kHz. La fréquence de l'oscillateur, variant entre 324 et 336 kHz, nous avons pu observer l'effet de polarisation sur toute cette bande de fréquences.

L'emploi d'un échantillon de plus grand volume dans des bobines produisant un champ continu plus homogène et, pour créer le champ H_n,

l'utilisation d'une bobine de self-induction possédant un facteur de surtension meilleur que celui de 50 actuellement réalisé, permettra d'obtenir le signal sans polarisation dynamique, d'observer, à faible puissance, le renversement du signal caractéristique du couplage dipôle-dipôle et de calculer l'amplification de polarisation, ce qui est actuellement impossible.

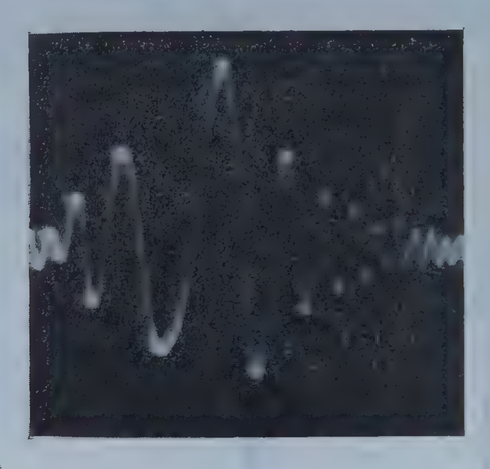


Fig. 2.

Nous étudions, d'autre part, comment évolue la polarisation lorsqu'on passe des solutions de semiquinones présentant une structure hyperfine à 5 pics aux solutions de benzosemiquinones chlorosubstituées présentant une structure hyperfine à 4, 3, 2 pics et sans structure hyperfine.

Ce travail a été effectué avec un champ moyen et il sera intéressant de le prolonger jusqu'à des champs très faibles.

(*) Séance du 17 juillet 1961.

(1) D. J. E. Ingram, *Free Radicals*, 1re éd., Butterworths Scientific Publications, Londres, 1958.

(2) G. Berthet, J.-P. Imbaud, P. Ackermann et R. Rondet, *C. R. du 9e Colloque A.M.P.E.R.E.*, 1960, p. 303.

(3) R. V. Pound et W. D. Knight, *Rev. Sc. Instr.*, 21, 1950, p. 219.

(*Laboratoire de Radioélectricité de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Nouvelle méthode d'analyse par fluorescence X applicable à de petits échantillons.* Note (*) de MM. **Henri Roulet** et **Jacques Despujols**, transmise par M. Francis Perrin.

Un faisceau de rayons X à peu près monochromatique vient converger sur l'échantillon à analyser. Le rayonnement secondaire issu de celui-ci frappe la fenêtre d'un compteur de Geiger; il comprend ou non le spectre K de l'élément recherché suivant que l'énergie du faisceau X primaire est supérieure ou inférieure au seuil d'excitation K de cet élément. Cette méthode est utilisable pour de petits échantillons; les premiers essais ont porté sur le dosage de zinc dans des minerais et sur la détermination de l'épaisseur de couches minces de nickel.

1. *Principe.* — La méthode décrite ici repose sur la possibilité d'excitation sélective d'un spectre X de fluorescence dans un petit volume de matière.

L'échantillon à analyser est éclairé par un faisceau convergent de rayons X approximativement monochromatique dont la longueur d'onde est, soit légèrement inférieure (λ_1), soit légèrement supérieure (λ_2) à celle d'une discontinuité d'absorption de l'élément recherché.

Un compteur de Geiger est placé de telle manière que sa fenêtre recueille la plus grande partie possible des rayons X secondaires issus de l'échantillon, tout en restant à l'abri du faisceau direct.

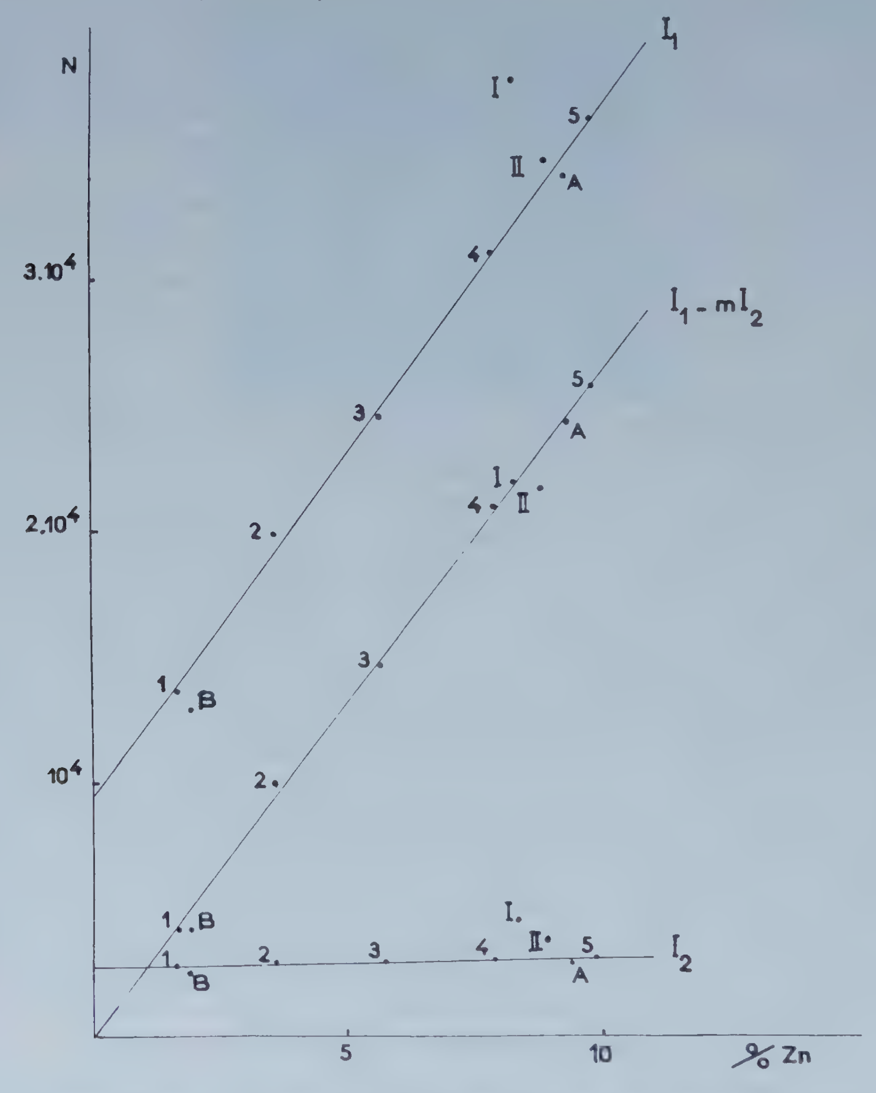
Soient I_1 et I_2 les nombres d'impulsions par unité de temps correspondant à λ_1 et λ_2. Si les intensités du rayonnement primaire pour ces longueurs d'onde étaient égales, $I_1 - I_2$ constituerait une mesure du rayonnement de fluorescence de l'élément recherché. Comme elles peuvent différer, on est amené à calculer la quantité $I_1 - m I_2$, m étant une constante qu'il faut déterminer expérimentalement.

2. *Montage réalisé.* — Le faisceau de rayons X primaires est obtenu à l'aide d'un monochromateur à cristal courbé, à partir du rayonnement continu provenant d'un tube à anticathode de tungstène.

Une fente mobile, de faible hauteur, est placée au voisinage de la partie la plus étroite du faisceau diffracté par le cristal; elle permet d'isoler le très petit domaine de longueur d'onde désiré et délimite la partie utile de l'échantillon. Le porte-échantillon et le compteur placés immédiatement derrière la fente sont solidaires de celle-ci. Ce sont les caractéristiques et les qualités du monochromateur qui déterminent les dimensions minimales de la fente; nous en avons donc essayé et comparé différents types; les meilleurs résultats ont jusqu'ici été obtenus avec une lame monocristalline d'aluminium, simplement courbée sous un rayon de 25 cm et travaillant par réflexion [1], les dimensions de la fente étant alors de $0{,}5 \times 0{,}5$ mm. Il est probable que l'utilisation de cristaux doublement courbés, à foyer ponctuel [2], permettra de réduire ces dimensions.

3. *Premiers résultats.* — *a.* Cette méthode a d'abord été appliquée au dosage du zinc dans des minerais pauvres, à l'aide de son spectre K.

Nous avons utilisé des échantillons qui avaient déjà servi à une étude comparée des différentes méthodes classiques d'analyse par fluorescence X ([3]). La courbe d'étalonnage $I_1 - m\,I_2$ a été obtenue grâce à cinq de ces échantillons (étalons externes), numérotés de 1 à 5 sur la figure; nous avons déterminé la constante m en prolongeant les courbes I_1 et I_2 (qui d'ailleurs sont des droites) jusqu'à l'axe des ordonnées : pour une teneur en zinc nulle, $m = I_1/I_2$; ici $m = 3{,}5$ ([4]).



Les points A, B, I et II correspondent à des échantillons à doser; les écarts horizontaux de ces points à la courbe d'étalonnage permettent d'apprécier les erreurs, qu'on peut comparer, du moins pour les échantillons A et B, avec les résultats de l'étude à laquelle il a été fait allusion ([3]). L'axe des ordonnées N est gradué en nombre d'impulsions par cinq minutes.

Les échantillons I et II, naturels, proviennent de la mine de Touissit (Maroc) et l'on voit, surtout pour l'échantillon I, l'intérêt de la mesure I_2.

Cette méthode paraît valable, et il semble qu'elle puisse être de quelque utilité, non seulement pour des échantillons sous forme pulvérulente, mais encore, par exemple, pour l'étude locale de coupes de roches ou de tout autre échantillon massif.

b. La mesure des épaisseurs de couches minces avec ou sans support, constitue une autre application possible.

Les premiers essais ont été conduits sur des couches de nickel, d'épaisseur comprise entre 250 et 1 500 Å, déposées par évaporation thermique sur des lamelles de microscope. La masse superficielle des échantillons étalons avait été déterminée par mesure de la surface et pesée. La courbe d'étalonnage, tracée de la même manière que précédemment, est linéaire, du moins pour ces faibles masses. Cette méthode, dont le développement est encore en cours, permettra la mesure de l'épaisseur de couches minces, montées sur grilles, et prêtes à être utilisées en microscopie ou diffraction électronique.

(*) Séance du 17 juillet 1961.

(1) Y. Cauchois, T. J. Tiedema et W. G. Burgers, *Acta Cryst.*, 3, 1950, p. 376.

(2) J. Despujols, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 716.

(3) M. Maurette et J. Despujols, *J. Chim. Phys.*, 57, 1960, p. 1099.

(4) La partie du rayonnement X primaire avoisinant la longueur d'onde λ, comprend la raie L_{β_1} du tungstène, ce qui ne peut que favoriser l'excitation du spectre K du zinc.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par résonance magnétique nucléaire de composés organo-phosphorés* CH_3PCl_2 *et homologues* [1]. : II. Note [*] de Mlle **Gabrielle Martin** et M. **Gérard Mavel**, présentée par M. Jean Lecomte.

Nous avons étudié, à 25 MHz, le spectre de résonance magnétique nucléaire des protons de :
CH_3PCl_2—$CH_3P(X)Cl_2$, où X = Se, S, O;
—$CH_3P(X)(OR)_2$, où X = S, O et R = CH_3, C_2H_5, *n* et *i*-C_3H_7, *n*-C_4H_9
—$CH_3P(O)(OCH_3)Cl$—$CH_3P(O)(OH)_2$—$(CH_3)_2NP(X)Cl_2$, où X=S, O [2].

Nous donnons (*fig.* 1), les spectres les plus significatifs : les CH_3 y apparaissent comme des doublets (couplage J avec le phosphore), plus ou moins déplacés selon l'effet δ). Ainsi, l'effet — I de Cl, beaucoup plus fort que celui de CH_3O, cause un déplacement du CH_3 α vers les champs faibles (spectres *g*, *h*, *c*); de même, l'ionisation pour les corps *e* et *i* (solides, étudiés en solution alcoolique) comparés à *d* et *g*. Ce dernier phénomène s'accompagne d'une diminution sensible du couplage $J_{P.CH_3}$.

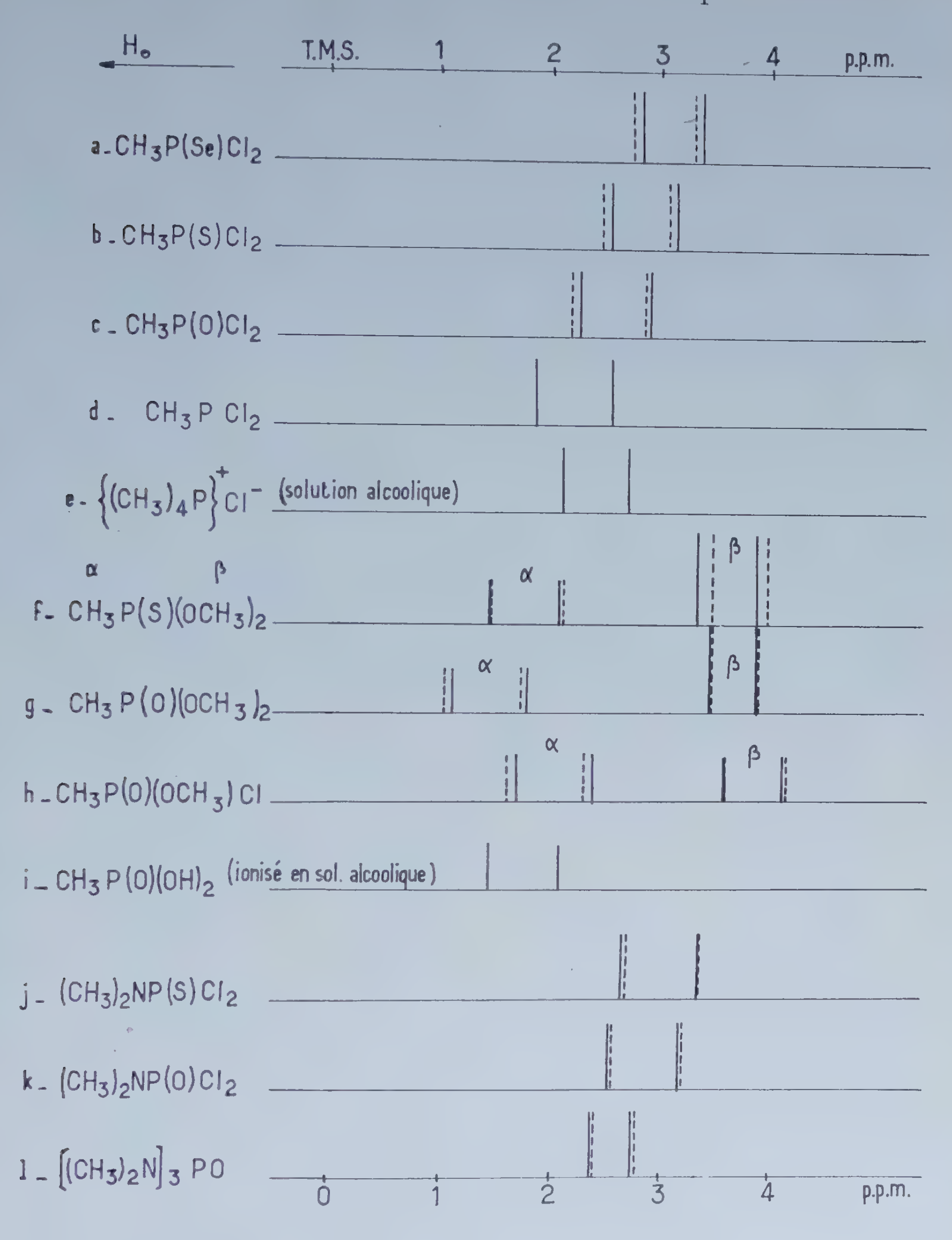
1. Les électronégativités (P : 2,1; Se : 2,4; S : 2,5; O : 3,5) font prévoir dans la série CH_3P—, —P—Se, —P—S, —P—OCl_2 une *décroissance de la charge négative du phosphore*, ce que confirme la résonance magnétique nucléaire (R. M. N.) du phosphore de ces mêmes corps [3]. L'effet inductif ferait donc penser à un effet δ du CH_3 et un couplage $J_{P.CH_3}$ décroissant de P, PSe, PS à PO. *Or les spectres a — d montrent qu'il n'en est nullement ainsi.* La même anomalie se retrouve pour le CH_3 α des phosphonates et thiophosphonates (spectres *f*, *g*), mais non pour le CH_3 β : ce dernier se comporte selon l'effet inductif, comme il le fait dans $(CH_3O)_3$—P, —P—S, —P—O. Enfin $(CH_3)_2NP$ (O et S) Cl_2 ont un comportement encore plus anormal, l'effet δ et l'effet J variant en sens inverse, de *j* à *k*.

Nous avons vérifié qu'il ne s'agit pas là d'un effet intermoléculaire en dissolvant les composés dans CCl_4 ($< 5\%$ en volume; repère interne cyclohexane) : les déplacements observés (en pointillé) sont très faibles. On remarquera qu'ils se font vers les champs forts pour les CH_3 α (sauf en *f*), les champs faibles pour CH_3 β.

Il ne s'agit également pas d'un effet de polarisabilité; celui-ci, qui décroît de Se et S à O [4], ne cause pas d'anomalie à 10 000 G [3], alors que nous travaillons seulement à 6 000 G.

Le cas des phosphonates et thiophosphonates (*f*, *g*) suggère une hyperconjugaison, qui rend bien qualitativement compte des résultats, sauf *j* et *k*. Mais on sait [5] que les effets de conjugaison sont nettement plus faibles pour P que pour C, et inversement pour les effets inductifs et

stériques. Le mieux est donc de tenir compte de *la superposition des effets de la répartition des charges et de la présence du doublet* PX, *magnétiquement anisotrope* [6]. Nous développerons ultérieurement ce point.



2. Le couplage $J_{P.CH_3}$, dans les phosphonates et thiophosphonates, confirme la variation déjà signalée pour les phosphates [7], [8], rapportée au coefficient $\sigma^\star$ de Taft (tableau I). A titre de comparaison, pour le phosphate et le thiophosphate triéthylique, J vaut 8,4 et 10,0 Hz.

TABLEAU I.

Couplage $J_{P.CH_2}$ *en hertz.*

R	$—CH_3$.	$—CH_2CH_3$.	$—CH_2CH_2CH_3$.	$—CH_2(CH_2)_2CH_3$.
Phosphonate	11,0	8,4	7,7	7,1
Thiophosphonate	13,5	10,2	9,9	9,4
σ^*	0,000	—0,100	—0,115	—0,130

3. Pour les thiophosphonates, nous avons pu confirmer les résultats de Finegold (9) : CH_2 est dédoublé dans $(EtO)_2P(S)Me$ et $(n—PrO)_2P(S)Me$, indiquant une inéquivalence des deux CH_2 ou des deux H d'un même CH_2. Il s'agit là cependant d'effets très faibles (< 1 Hz), dont l'observation à 25 MHz est délicate. Ainsi, un résultat similaire pour $(EtO)_3$ PS se trouve-t-il infirmé, à 60 MHz (10).

(*) Séance du 17 juillet 1961.

(1) I. G. MAVEL et G. MARTIN, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 110.

(2) Les deux derniers produits nous ont été communiqués par M. H. Christol.

(3) H. FINEGOLD, *Ann. New York Acad. Sc.*, 70, 1958, p. 875.

(4) H. TOLKMITH, *Ibid.*, 79, 1959, p. 187.

(5) R. F. HUDSON et L. KEAY, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 1859 et 1865.

(6) P. T. NARASIMHAN et M. T. ROGERS, *J. Phys. Chem.*, 63, 1959, p. 1388; J. G. PRITCHARD et P. C. LAUTERBUR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 2105.

(7) R. C. AXTMANN, W. E. SHULER et J. H. EBERLY, *J. Chem. Phys.*, 31, 1959, p. 850.

(8) G. O. DUDEK, *Ibid.*, 33, 1960, p. 624.

(9) H. FINEGOLD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 2641; H. FINEGOLD, *in* J. S. WAUGH et F. A. COTTON, *J. Phys. Chem.*, 65, 1961, p. 562.

(10) H. FINEGOLD, Communication privée.

(*Laboratoire de Spectroscopie hertzienne, à la Sorbonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Effet de pH sur la formation d'eau oxygénée dans l'eau soumise aux ultrasons.* Note (*) de M. **Henri Guéguen**, présentée par M. Paul Pascal.

L'incidence du pH sur la production sonochimique de l'eau oxygénée dans les systèmes eau, A(C), O_2(S) et eau, O_2(C), H_2(S), paraît peu importante.

L'étude de la formation sonochimique de l'eau oxygénée dans les solutions de pH variant entre 0,3 et 6,5 environ, constituées essentiellement d'eau pure bidistillée et d'acide sulfurique, a déjà été publiée [1]. Les résultats suivants se rapportent aux solutions de pH variant entre 0 et 6,5, constituées essentiellement soit d'eau pure bidistillée et d'acide sulfurique, soit d'eau pure bidistillée et d'acide perchlorique. D'autre part, une distinction est faite entre le gaz saturant initialement la solution, indiqué O_2 (C), A (C), etc. et le gaz surnageant, indiqué O_2 (S), A (S), etc. [2]. Dans ces expériences, l'eau ou les solutions sont désaérées par ébullition sous vide puis saturées du gaz choisi dans l'éprouvette même d'ultrasonation. La durée du traitement ultrasonore est de 30 mn dans des conditions toutes identiques de volume (20 ml), de température (18 ± 1°), de puissance acoustique (14 W) et de fréquence ultrasonore (960 kc/s). La production d'eau oxygénée en micromoles par litre (μml^{-1}) se trouve indiquée dans le tableau suivant.

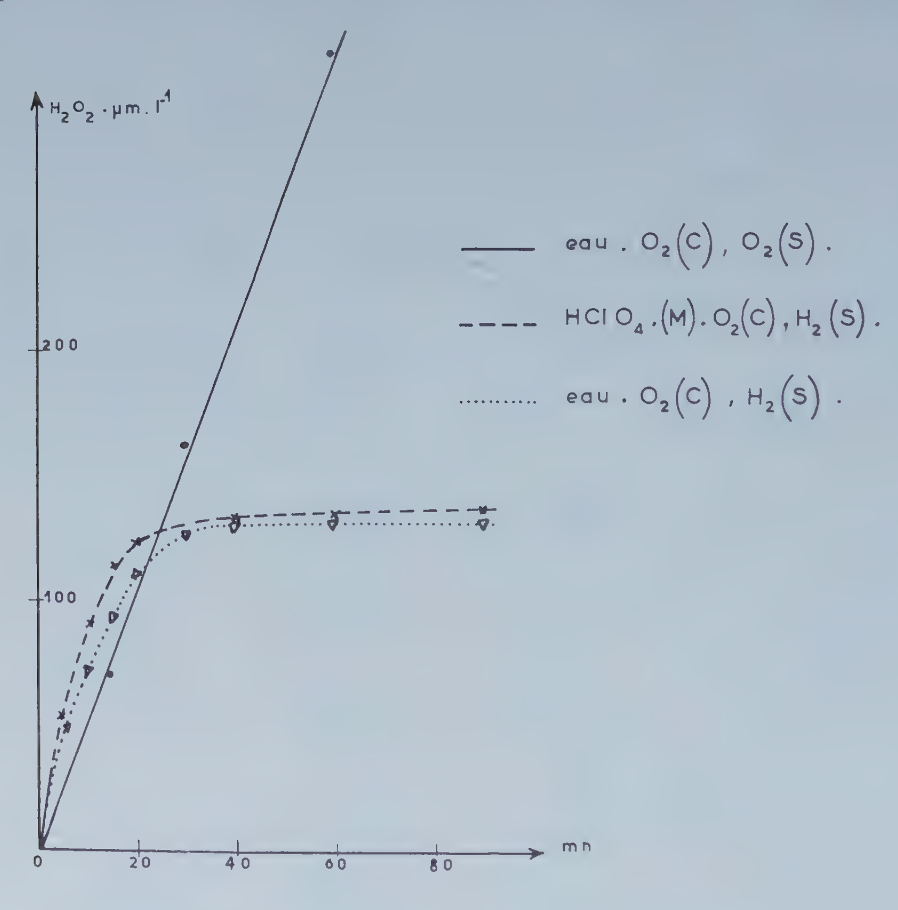
Systèmes chimiques.	A(C) — A(S) Pression statique : 1 kg/cm².	O_2(C) — O_2(S). Pression statique. 1 kg/cm².	A(C) — O_2(S). Pression statique 2 kg/cm².
Eau pure :			
pH ≃ 6,5	90 μml^{-1}	114 μml^{-1}	286 μml^{-1}
H_2SO_4 :			
pH ≃ 3	90 μml^{-1}	114 μml^{-1}	285 μml^{-1}
» 2,1	83 »	114 »	285 »
» 1,65	78 »	112 »	– »
» 1,5	73 »	108 »	– »
» 0,75	66 »	102 »	– »
» 0,3	56 »	100 »	272 »
$HClO_4$:			
pH ≃ 3	90 μml^{-1}	114 μml^{-1}	286 μml^{-1}
» 2	90 »	114 »	286 »
» 1	91 »	110 »	285 »
» 0	95 »	108 »	280 »

La figure résume les résultats obtenus en fonction du temps, sur les systèmes eau, O_2 (C), H_2 (S) respectivement à pH 6,5 et 0 environ.

On peut remarquer :

1° Que dans le cas où l'on évite, avant l'ultrasonation, le transvasement du liquide saturé du gaz choisi, la production d'eau oxygénée dans l'eau pure ou les solutions d'acide sulfurique saturées d'oxygène et sous oxygène est plus importante qu'en présence d'argon. Ces résultats sont comparables aux observations d'auteurs précédents ([3]). Par ailleurs, le rendement en eau oxygénée ne baisse en aucun cas lorsque le pH dépasse 2, comme cela a déjà été indiqué ([1]).

2° Lorsque les solutions d'acide perchlorique ou d'acide sulfurique saturées d'argon, sont ultrasonées sous oxygène, l'influence du pH est inexistante. L'absence d'un tel effet, tout particulièrement dans ce cas, indique très nettement que le radical HO_2 n'a pas un rôle important dans la production d'eau oxygénée ([1]).



Formation de H_2O_2 sous une pression statique de 2 kg/cm2.

3° Suivant les résultats de la figure, l'incidence du pH sur la production d'eau oxygénée dans le système H_2O, O_2 (C), H_2 (S) est faible. Sous la pression statique de 2 kg/cm² la formation d'eau oxygénée se limite à un

état stationnaire sensiblement le même à pH $\simeq$ 6,5 et o. L'addition de sulfate de titane, avant le traitement ultrasonore, ne semble pas le modifier de façon importante d'ailleurs ([4]).

(*) Séance du 17 juillet 1961.

([1]) H. GUÉGUEN et M. LEFORT, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 164.

([2]) H. GUÉGUEN, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 260.

([3]) O. LINDSTRÖM, *J. Acoust. Soc. Amer.*, 27, 1955, p. 655; M. HAISSINSKI et A. MANGEOT, *Nuovo Cimento*, 10, 1956, p. 108.

([4]) H. GUÉGUEN, *Utilisation de l'effet complexant de l'eau oxygénée avec le sulfate de titane. dans l'étude de son rendement immédiat dans quelques systèmes chimiques exposés aux ultrasons* (à paraître).

(*Laboratoire de Chimie des Solides, Sorbonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les écarts à la loi de Végard dans les solutions solides* MnO-$LiFeO_2$. Note (*) de M. **Michel Fayard**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les oxydes MnO et $LiFeO_2$ sont cubiques du type $NaCl$. On peut réaliser des solutions solides du même type dans tout le domaine de composition. Elles ont été réalisées par chauffage sous argon du mélange comprimé des deux oxydes, broyés et mélangés finement au préalable dans un mortier d'agathe. Le chauffage à l'air conduit à différents mélanges où l'on trouve des phases spinelles dues à l'oxydation de l'ion manganèse.

L'oxyde MnO, vert vif, est obtenu par réduction d'oxydes plus élevés par l'hydrogène vers 800°C; $LiFeO_2$ rouge est préparé par réaction dans l'état solide de Fe_2O_3 et Li_2CO_3. Les solutions solides à plus de 1 % sont noires.

La composition chimique en manganèse et fer a été vérifiée par dosage complexométrique à l'aide de l'acide 1.2-diaminocyclohexane N, N, N', N'-tétracétique, en présence d'acide sulfosalicylique, puis de noir ériochrome comme indicateurs colorés [1]. On a vérifié par spectrographie de flamme que le départ de lithium dans le traitement thermique était de l'ordre de 2 à 3 % et n'affectait pas le paramètre de façon sensible.

Les paramètres ont été déterminés par diffraction des rayons X. On a mesuré les angles relatifs à l'interférence (4, 0, 0) à l'aide d'un diffractomètre à compteur avec les rayonnements monochromatiques (cristal courbe) des raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du fer.

La formule d'une solution solide est $Li_x\,Fe_x\,Mn_{(1-2x)}\,O$. Pour tenir compte de l'état d'oxydation du fer et du manganèse nous l'écrirons en appelant α le pourcentage du fer réduit :

(1) $$Li_x\,Fe^{2+}_{x\alpha}\,Fe^{3+}_{x(1-\alpha)}\,Mn^{2+}_{(1-2x-x\alpha)}\,Mn^{3+}_{x\alpha}\,O.$$

Dans le solide la réaction

(2) $$Fe^{3+} + Mn^{2+} \rightleftharpoons Fe^{2+} + Mn^{3+}$$

est certainement fortement déplacée vers la droite, c'est-à-dire que la constante

(3) $$K = \exp\frac{-\Delta G_0}{kT} = \frac{x^2\alpha^2}{x(1-\alpha)(1-2x-x\alpha)}$$

(où ΔG_0 est l'énergie libre de la réaction) est supérieure à 1.

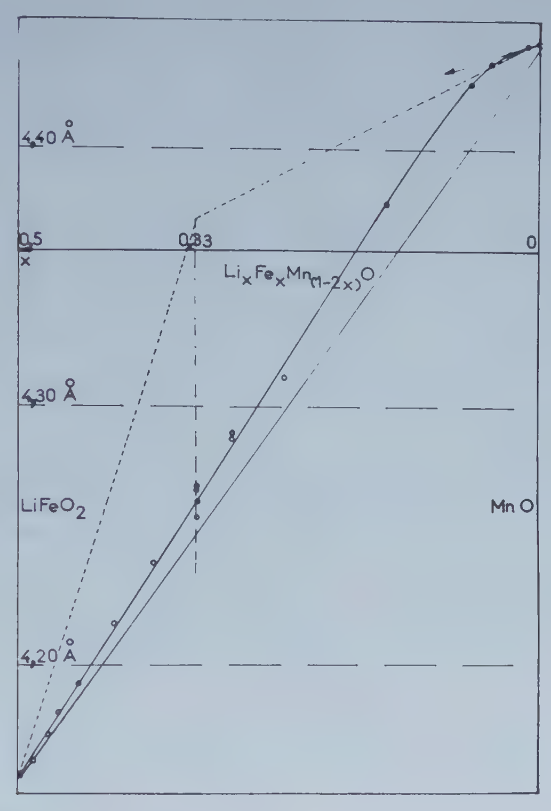
Exprimons le paramètre cristallin a_x par addition des divers rayons ioniques comme l'ont fait Johnson et coll. [2] dans l'étude du système $Li_y\,[Co_x\,Ni_{1-x}]_{1-y}\,O$.

On obtient alors

$$\mathfrak{a}_x = \mathfrak{a}_x^0 + 2x\alpha\,[R_{Fe^{3+}} - R_{Fe^{2+}} + R_{Mn^{3+}} - R_{Mn^{2+}}],$$

$\mathfrak{a}_x^0$ est le paramètre qu'aurait la solution solide si elle suivait la loi de Vegard linéairement de $LiFeO_2$ à MnO. R_x est le rayon de l'ion X.

La relation (3) permet de calculer $x\alpha$ en fonction de x pour diverses valeurs de K. En supposant les rayons ioniques constants et bien définis



Paramètre cristallin des solutions solides $LiFeO_2$-Mn_2O_2.

on peut voir que les tangentes aux deux extrémités de la courbe se coupent sur la droite $x = 1/3$. Ce sont d'ailleurs les deux droites qui représenteraient la variation du paramètre pour K infini où le manganèse passerait totalement à l'état trivalent; les formules des solutions solides sont alors

$$Li_x\,Fe_x^{2+}\,Mn_x^{3+}\,Mn_{1-3x}^{2+}\,O \qquad \left(x < \frac{1}{3}\right),$$

$$Li_x\,Fe_{1-2x}^{2+}\,Fe_{3x-1}^{3+}\,Mn_{1-2x}^{3+} \qquad \left(x > \frac{1}{3}\right).$$

Nous constatons que les deux tangentes ne se coupent pas sur la droite $x = 1/3$. Nous pouvons donc en déduire que certains des rayons ioniques au moins ne sont pas bien définis d'un bout à l'autre du domaine de concentration. Johnson et coll. (2) donnent d'ailleurs pour $Li_x\,Mn_{1-x}\,O$

un paramètre dont la variation en fonction de x présente une cassure vers $x = 15\,\%$.

Évaluons les différences $R_{Fe^{2+}} - R_{Fe^{3+}}$ et $R_{Mn^{2+}} - R_{Mn^{3+}}$ à l'aide des systèmes $Li_x Me_{1-x} O$.

On a

$$R_{Me^{2+}} - R_{Me^{3+}} = \frac{\mathcal{a}_{MeO}}{2} + R_{Li^+} + R_{O^{--}} - \mathcal{a}_{LiMeO_2},$$

où les $\mathcal{a}_i$ sont les paramètres et les R_i les rayons ioniques. Notons que dans l'expression $R_{Fe^{2+}} - R_{Fe^{3+}} - R_{Mn^{2+}} + R_{Mn^{3+}}$. Les valeurs assez arbitraires de R_{Li^+} et $R_{O^{--}}$ disparaissent.

Dans le cas du fer avec 4,318 Å pour FeO et 4,157 Å pour $LiFeO_2$ on a $R_{Fe^{2+}} - R_{Fe^{3+}} = 50.10^{-3}$ Å.

Pour le manganèse en extrapolant la partie linéaire de la courbe $\mathcal{a}(x)$ de $Li_x Mn_{1-x} O$ voisine de MnO ([2]) jusqu'à $x = 0,5$ on arrive à $R_{Mn^{2+}} - R_{Mn^{3+}} = 32.10^{-3}$ Å. D'où les deux tangentes calculées marquées en pointillé sur la figure.

Du côté de MnO ($x = 0$) l'écart entre la tangente calculée et la tangente réelle est tout à fait compatible avec les hypothèses du calcul et la précision des déterminations des rayons ioniques.

D'autre part, pour $x = 0,5$ on voit que le rayon de l'ion Mn^{3+} doit être considéré comme plus petit que pour $x = 0$. Il est vraisemblable que les ions Mn^{3+} forment alors des liaisons covalentes en carré qui diminuent leur rayon moyen.

Le calcul du rayon moyen de l'ion Mn^{3+} dans la structure de $LiMnO_2$ proposée par Goodenough ([3]) conduirait d'ailleurs à un écart à la loi de Vegard très important et par défaut.

Le « rayon » de l'ion manganèse trivalent dépend donc des possibilités offertes à cet ion d'avoir avec les anions O^{2-} des liaisons de caractère plus ou moins covalent.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) R. Pribil, *Coll. Czechoslov. Chem. Comm.*, 20, 1955, p. 162.

(2) W. D. Johnston, R. C. Miller et R. Mazelsky, *J. Phys. Chem.*, 63, 1959, p. 198.

(3) J. B. Goodenough, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 158.

(Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence des additions de molybdène, de zirconium et de niobium sur l'autodiffusion de l'uranium en phase γ.* Note (*) de MM. **Yves Adda, Alexis Kirianenko** et **Michel Bendazzoli**, présentée par M. Georges Chaudron.

On a étudié, au moyen d'une technique décrite antérieurement (1) l'autodiffusion de l'uranium dans des alliages contenant 10 at. % de molybdène, de zirconium ou de niobium. On a déterminé les coefficients de diffusion, les énergies d'activation et les facteurs de fréquence correspondant à l'autodiffusion dans ces différents alliages. Les résultats obtenus semblent indiquer que le mécanisme de diffusion est probablement peu différent de celui correspondant à l'autodiffusion dans l'uranium pur.

On avait, dans une étude antérieure (1), (2), déterminé les valeurs de l'énergie d'activation (27,5 kcal/at-g) et du facteur de fréquence ($1,8.10^{-3}$ $cm^2.s^{-1}$) caractérisant l'autodiffusion de l'uranium en phase γ (cubique centrée). Ces valeurs anormalement basses semblaient pouvoir s'expliquer en supposant que l'autodiffusion de l'uranium était contrôlée par un mécanisme de diffusion par cycles de quatre atomes (3). Nous avons voulu préciser la validité de ces hypothèses en étudiant l'autodiffusion de l'uranium, dans des alliages où un effet kirkendall avait été mis en évidence (4), (5), (6), c'est-à-dire dans des alliages où la possibilité d'existence d'un mécanisme de diffusion par cycles de quatre atomes était exclue. La validité d'un tel mécanisme dans l'uranium pouvait alors se manifester par des valeurs du facteur de fréquence correspondant aux alliages, beaucoup plus élevées que celle correspondant à l'uranium pur.

Les échantillons étudiés, étaient constitués par des alliages à base d'uranium, contenant 10 at. % de molybdène de zirconium ou de niobium. Ces alliages étaient préparés par fusion à l'arc, à partir d'uranium naturel ou d'uranium enrichi à 20 % de ^{235}U (fortement enrichi en ^{234}U). Après traitements thermiques d'homogénéisation, ils étaient usinés sous forme de cylindres de 10 mm de diamètre et de 4 à 10 mm de hauteur. Les couples de diffusion étaient alors constitués en soudant (4) par leur base deux de ces cylindres, d'alliages chimiquement identiques, mais contenant, l'un de l'uranium naturel, et l'autre de l'uranium enrichi. Ces couples de diffusion étaient traités thermiquement à des températures comprises entre 800 et 1 040°C pendant des durées de 24 à 100 h, sous un vide inférieur à 5.10^{-6} mm Hg. Ils étaient ensuite, sectionnés sur un tour de précision, parallèlement à l'interface de soudure, suivant une technique déjà décrite (2).

La concentration en ^{234}U était alors déterminée en fonction de la pénétration, en mesurant l'émission α de la face ayant subi le sectionnement. Cette technique expérimentale a permis d'établir les courbes « concentration-pénétration » caractérisant l'autodiffusion de l'uranium dans les

différents alliages. Nous donnons à titre d'exemple la figure 1. La méthode utilisée pour calculer les coefficients de diffusion a été exposée antérieurement (²). Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau I, où nous

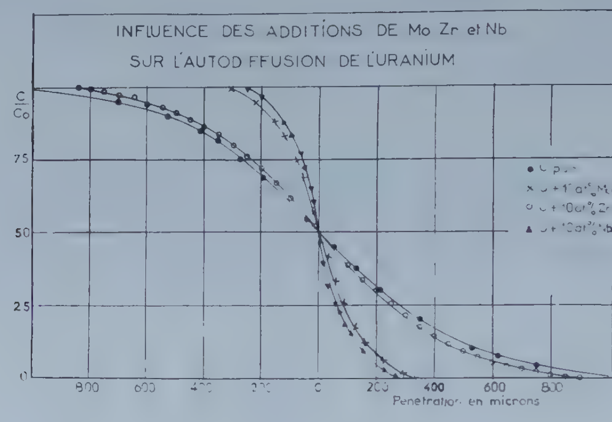


Fig. 1.

avons porté à titre de comparaison les coefficients d'autodiffusion de l'uranium dans l'uranium pur :

TABLEAU I.

Température (°C).	U pur.	U + 10 at. % Mo.	U + 10 at. % Zr.	U + 10 at % Nb.
800	5.10^{-9}	$4,5.10^{-10}$	$4.3.10^{-9}$	$2,6.10^{-10}$
900	$1,4.10^{-8}$	2.10^{-9}		–
950	2,2 »	3,2 »	$1,5.10^{-8}$	$1,5.10^{-9}$
1000	3,2 »	5,9 »	–	–
1040	5,1 »	8 »	$2,9.10^{-8}$	$2,9.10^{-9}$

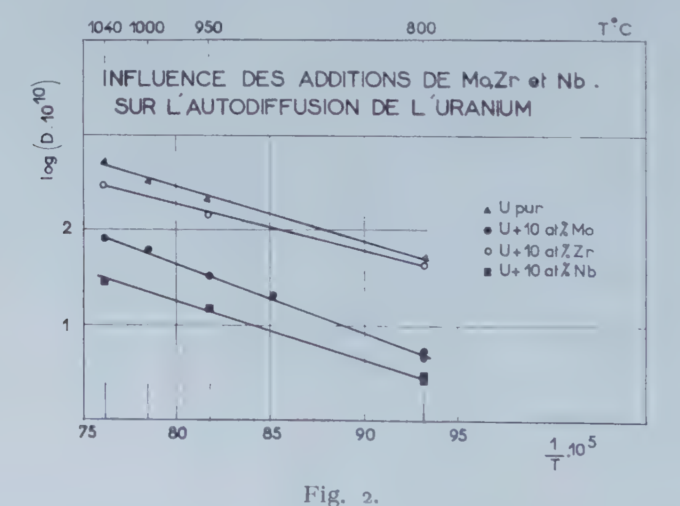


Fig. 2.

On note immédiatement que les additions étudiées, ont toutes pour effet, d'abaisser les coefficients d'autodiffusion de l'uranium en phase γ.

Cet effet relativement faible pour les additions de zirconium est très important pour celles de molybdène et de niobium; ainsi, par exemple 10 at. % de niobium provoquent une réduction des coefficients d'autodiffusion d'un facteur 20 environ.

Le logarithme du coefficient d'autodiffusion variant linéairement en fonction de l'inverse de la température absolue (*fig.* 2); nous avons déterminé l'énergie d'activation Q et le facteur de fréquence D_0 correspondant à l'autodiffusion de l'uranium dans les différents alliages. Les résultats sont portés dans le tableau II où nous avons fait figurer à titre de comparaison les constantes correspondant à l'uranium pur.

TABLEAU II.

		Alliages.		
	U pur.	U—Mo.	U—Zr.	U—Nb.
Q (kcal/at-g)...	27,5	33,0	22,0	28,2
D_0 ($cm^2.s^{-1}$)...	$1,8.10^{-3}$	$2,5.10^{-3}$	$1,26.10^{-4}$	$1,66.10^{-4}$

On voit d'après ce tableau, que les valeurs de l'énergie d'activation et du facteur de fréquence correspondant à l'autodiffusion de l'uranium dans les alliages, sont très basses, et, diffèrent relativement peu de celles correspondant à l'autodiffusion dans l'uranium pur. On peut alors penser que le mécanisme de diffusion de l'uranium n'est probablement pas modifié par la présence des atomes de molybdène, de zirconium ou de niobium. Comme dans les alliages étudiés, les mécanismes de diffusion par cycles sont exclus ([4]), ([5]), il semble peu probable que de tels mécanismes interviennent dans l'autodiffusion de l'uranium dans l'uranium pur.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

([1]) Y. ADDA et A. KIRIANENKO, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 744.
([2]) Y. ADDA et A. KIRIANENKO, *J. Mat. Nucl.*, 2, 1959, p. 120.
([3]) G. M. POUND, W. R. BITLER et H. W. PAXTON, Rapport non publié.
([4]) Y. ADDA, J. PHILIBERT et M. FARAGGI, *Rev. Métal.*, 54, n° 6, 1957, p. 597.
([5]) Y. ADDA et J. PHILIBERT, *Conférence internationale des Nations Unies sur l'utilisation de l'Énergie atomique à des fins pacifiques*, 6, P/1160, 1958, p. 72 et 90.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Mise en évidence d'une déformation plastique importante accompagnée de polygonisation dans du fer de « zone fondue » soumis à une oxydation à chaud.* Note (*) de M. **Jacques Maldy**, transmise par M. Georges Chaudron.

Au cours de travaux effectués au laboratoire de Vitry sur la structure de l'interface fer-oxyde de fer, Sifferlen ([1]) avait mis en évidence par microscopie électronique une couche à cristallisation confuse dans le métal proche de l'interface. L'épaisseur perturbée était fonction de la pureté du métal et de la vitesse d'oxydation. C'est dans le but de préciser l'origine de cette couche que nous avons porté notre attention sur les contraintes imposées par l'oxyde au métal.

Du fer de zone fondue préparé au laboratoire est laminé et recuit à 950°C sous hydrogène purifié. Un laminage final de $(h_0 - h)/h_0 \times 100 = 70$ % nous donne des tôles de 25/100e de millimètre d'épaisseur, dans lesquelles nous découpons nos éprouvettes. Un recuit de trois jours sous hydrogène en achève la préparation. Nous oxydons nos échantillons en les descendant rapidement dans un four vertical contenant un mélange H_2-H_2O dont le rapport des pressions partielles p_{H_2O}/p_{H_2} est égal à 2,2. L'oxyde obtenu dans les conditions de nos expériences est le protoxyde de fer. L'oxydation terminée, le mélange oxydant est évacué rapidement par un courant d'argon et le four revient à la température ambiante en 6 h environ. L'éprouvette débarrassée de son oxyde par dissolution dans l'acide chlorhydrique dilué est alors attaquée au picral après polissage électrolytique et examinée au microscope optique. Nous contrôlons la perfection structurale des cristaux de nos éprouvettes avant et après oxydation par la méthode de focalisation à grande distance d'une tache de Laue ([2]).

Nous constatons qu'après 1 h d'oxydation à 850°C les taches de Laue se sont élargies et présentent des stries caractéristiques d'une sous-structure. L'examen optique nous montre que les cristaux du métal ont subi une déformation plastique importante et se sont polygonisés. (*fig.* 1). Cette déformation plastique est particulièrement marquée au voisinage des joints de grains et semble exister dans toute la masse du métal : en effet après amincissement électrolytique jusqu'à une épaisseur de 5/100e de millimètre la plupart des cristaux de nos éprouvettes présentent encore une sous-structure, bien qu'il soit de plus en plus difficile de la révéler lorsqu'on s'éloigne de l'interface. Il est à noter que les cristaux de fer sont suffisamment gros pour traverser toute la plaquette. Cette polygonisation apparaît même pour des durées d'oxydation de 15 mn. L'épaisseur de la couche d'oxyde est alors de 20 à 30 μ. Nous avons pu observer une déformation plastique identique dans la couche d'oxyde ainsi que la présence de sous-

joints dans certains grains de FeO. Cette polygonisation de l'oxyde avait déjà été signalée ([3]).

Nous constatons également qu'après oxydation les cristaux du métal voient leur orientation relative se perturber. Fréquemment, en effet, des

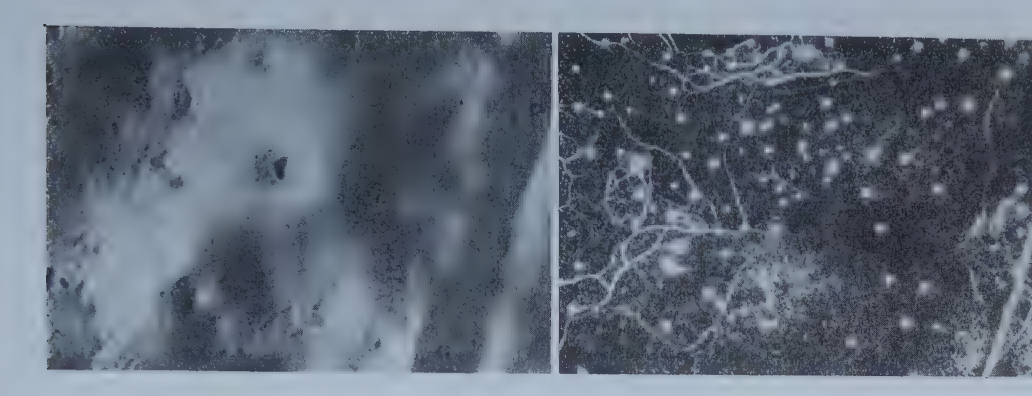


Fig. 1. — Fer de zone fondue oxydé 1 h à 800°C. Il faut noter la forte déformation au joint AB. (G × 200.)

Fig. 2. — Fer de zone fondue oxydé 1 h à 800° C. Examen en fond noir. (G × 200.)

plans cristallins appartenant à des cristaux différents donnent des taches de Laue voisines sur le diagramme. Après oxydation l'écartement de ces taches, fonction de l'orientation relative des plans cristallins correspondants, varie et cela d'autant plus que la durée d'oxydation augmente (*fig.* 3).

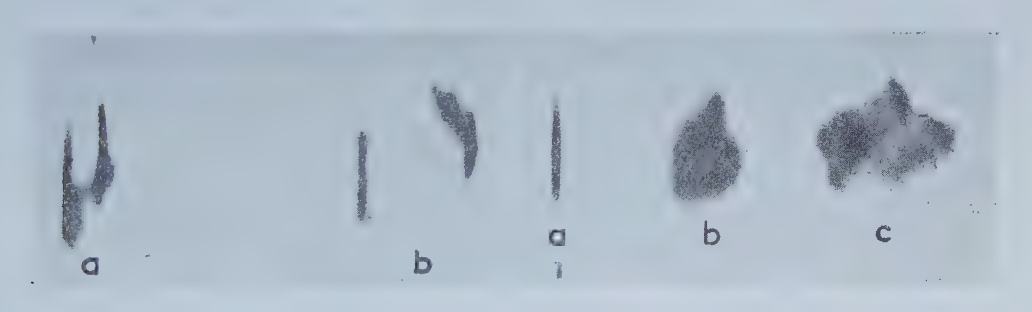


Fig. 3.
a, taches voisines avant oxydation;
b, après 10 mn d'oxydation à 850°C.

Fig. 4.
a, après 15 mn d'oxydation à 800°C;
b, après 30 mn d'oxydation à 800°C;
c, après 60 mn d'oxydation à 800°C.

Pour des durées assez longues ou des mélanges H_2-H_2O plus oxydants, cette désorientation devient visible à l'œil nu et l'éprouvette se déforme fortement. Il faut remarquer l'importance de l'épaisseur initiale du métal : plus celle-ci est grande et plus il faut une oxydation poussée pour obtenir un résultat identique. Inversement pour des éprouvettes de 5/100e de millimètre d'épaisseur, un fluage important apparaît dès les 10 premières minutes d'oxydation (*fig.* 5).

Si l'on abaisse la température à 800°C, les 15 premières minutes d'oxydation n'altèrent en aucune façon la perfection des cristaux du métal; il faut effectuer des oxydations d'une trentaine de minutes pour obtenir un élargissement notable des taches de Laue et pour observer la présence de sous-joints dans les cristaux (*fig.* 4).

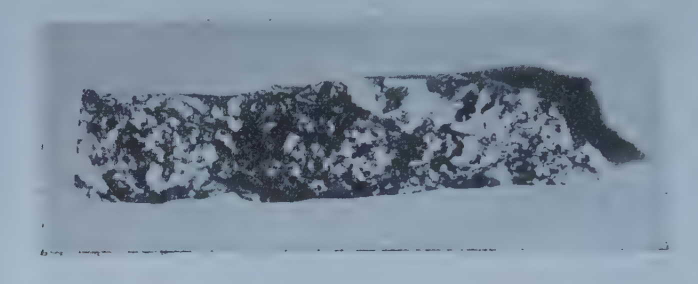


Fig. 5. — Éprouvette de 5/100e de millimètre oxydée 15 mn à 850°C. Un fluage important apparaît. (G × 1,5.)

Nous pensons qu'il faut voir l'origine de ces tensions interfaciales dans la grande différence existant entre le volume moléculaire de l'oxyde et le volume atomique du métal, le rapport entre ces deux volumes atteignant ici 1,76. Il suffit alors, comme l'avait proposé Sifferlen [1] qu'il existe une légère différence des vitesses d'oxydation entre les deux faces opposées d'un cristal pour expliquer les courbures que prennent les cristaux; les contraintes s'accumulant aux joints cristallins ne peuvent alors que tendre à exagérer ce fluage. Nous nous proposons maintenant de déterminer la contribution que les contraintes interfaciales dues au refroidissement apportent à ces phénomènes.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) R. Sifferlen, *Thèse*, Paris, 1958.
(2) A. Guinier et J. Tennevin, *Acta Cryst.*, 2, 1949, p. 133.
(3) R. Collongues et R. Sifferlen, *J. Chim. Phys.*, 1956, p. 803.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur la formation d'une phase δ métastable dans les alliages ferreux hyperpéritectiques.* Note (*) de M. **André Kohn**, présentée par M. Albert Portevin.

L'étude par analyse thermique de divers alliages ferreux hyperpéritectiques a montré que la solidification pouvait débuter directement par la formation de la phase γ, ou par la formation préalable de la phase δ à l'état métastable.

Une Communication précédente ([1]) donnait les résultats d'une étude entreprise par analyse thermique sur la solidification de fers purs et industriels. Nous présentons ici une deuxième série de résultats, relatifs à des alliages ou aciers hypo- et hyperpéritectiques.

Ces essais ont été effectués dans les conditions générales précédemment indiquées, à savoir :

— série de fusions et solidifications successives sous atmosphère d'argon purifié, d'une masse de métal d'environ 120 g, contenu dans un creuset cylindrique en alumine frittée;

— vitesse moyenne de chauffage et de refroidissement : 10 à 15°C/mn;

— tracé sur un potentiomètre enregistreur de la courbe de variation de la température de l'échantillon, mesurée à l'aide d'un couple Pt/Pt-Rh à 13 % Rh.

Examen de la transformation péritectique. — Cette transformation a été étudiée sur un alliage pur à 0,33 % C et sur un acier Martin mi-dur à environ 0,37 % C.

Les courbes de refroidissement de ces deux métaux présentent la même allure générale : la solidification débute, après une surfusion, très faible dans l'acier (au maximum quelques degrés) mais généralement plus importante dans l'alliage (une quinzaine de degrés en moyenne, une trentaine de degrés au maximum). La température, qui varie peu au début, baisse ensuite plus rapidement jusqu'au moment où l'on observe une remontée brutale qui peut atteindre 25°C; la solidification se poursuit alors (à température constante dans l'alliage, à température légèrement décroissante dans l'acier) avant que se manifeste le refroidissement de l'échantillon (*fig.* 1).

La remontée brusque de température observée au début de la transformation péritectique permet de penser que celle-ci se produit tout d'abord par la croissance très rapide, au sein du métal encore liquide, de cristaux γ se développant à partir de germes formés, soit dans ce liquide, soit à la surface des cristaux δ déjà présents.

Étude de la solidification d'alliages hyperpéritectiques. — Elle a porté sur les alliages suivants :

1° un alliage pur à 0,65 % C;

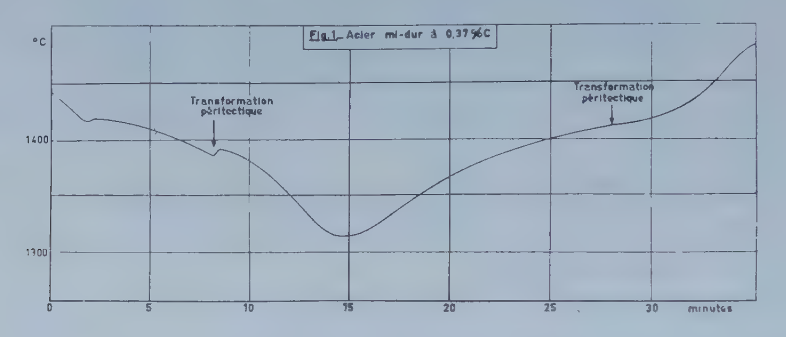
2° un acier eutectoïde;

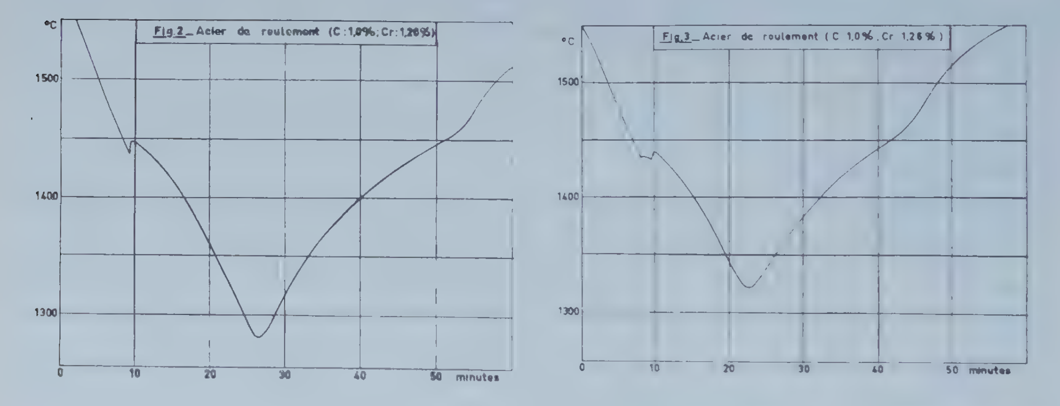
3° un acier à roulement (C : 1 %; Cr : 1,26 %);

4° un acier inoxydable (Cr : 19 %; Ni : 12 %).

Avec chacun des métaux précédents, on a constaté dans la même série d'essais l'existence de deux types différents de courbes de solidification, l'apparition de l'un ou l'autre paraissant, à première vue, absolument aléatoire :

1° *Type A.* — La courbe a la forme habituelle des courbes de solidification des alliages sans points de transformation, observée sur des alliages non ferreux (²) ainsi que sur un acier ferritique à 3,6 % Si. La solidification débute à une température T_A, après une remontée de température (surfusion) plus ou moins importante (*fig.* 2).





2° *Type B.* — La courbe présente deux remontées de température, comme dans le cas des alliages à 0,35 % C : la solidification s'effectue donc en deux stades qu'on peut caractériser par les températures maximales T_{B_1} et T_{B_2} atteintes après chacune d'entre elles (*fig.* 3).

On constate que la valeur moyenne de T_{B_1} est toujours inférieure de quelques degrés à la valeur moyenne de T_A, mesurée sur le même alliage. La valeur de T_{B_2} présente, en général, une très grande dispersion, car le dégagement de calories lors du deuxième stade de la solidification est insuffisant pour permettre le réchauffage de l'alliage jusqu'à sa température théorique de solidification. Mais dans les quatre métaux étudiés, on a obtenu des courbes où l'on avait $T_{B_2} > T_{B_1}$ (*voir* courbe 3), ce qui n'a jamais été le cas avec les alliages à 0,35 % C.

Les courbes de fusion d'un même alliage sont toutes semblables, quel que soit le type de courbe de la solidification antérieure. On observe des

changements de pente plus ou moins progressifs, correspondant au début et à la fin de la fusion, mais aucun palier ou courbure, correspondant à la transformation péritectique au chauffage, comme on peut le voir sur les courbes de fusion de l'alliage et de l'acier à 0,35 % C.

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS. — L'ensemble de ces observations montre qu'un alliage hyperpéritectique peut se solidifier en donnant directement des cristaux d'austénite; mais il peut également donner naissance à une phase δ métastable, la solidification se poursuivant ensuite en phase γ, vraisemblablement formée à partir de nouveaux germes. Ce phénomène présente des analogies avec celui qui a été récemment observé sur le gallium (3).

Les facteurs qui favorisent la formation de la phase δ métastable demeurent obscurs :

Dans l'alliage à 0,65 % C où toutes les températures de surchauffe ont été comprises entre 1 575 et 1 600°C, la phase δ métastable ne s'est pas manifestée dans les neuf premiers essais, mais est apparue dans 14 des 15 autres essais (elle n'est pas apparue au 20e essai).

Dans l'acier à roulement, la phase métastable n'est apparue dans aucun des six essais où la température de surchauffe avait été inférieure à 1 525°C, mais elle s'est manifestée dans 10 des 14 essais où la température de surchauffe avait été supérieure à 1 525°C.

Par contre, dans aucune des deux séries d'essais effectués sur l'acier inoxydable, on ne peut établir de liaison nette entre l'apparition de la phase métastable et la chronologie des essais ou la température de surchauffe.

En conclusion, l'ensemble de ces observations montre que dans les alliages ferreux hyperpéritectiques, la première phase qui se forme à partir du métal liquide peut être soit la phase γ stable, soit la phase δ métastable. Les facteurs qui favorisent la germination de l'une ou l'autre de ces deux phases demeurent encore inconnus.

(*) Séance du 10 juillet 1961.
(1) A. KOHN, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 725.
(2) A. KOHN et J. PHILIBERT, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2073.
(3) A. DEFRAIN, *Métaux, Corrosion, Industries*, 35, n° 417, 1960, p. 175-189.

(*Institut de Recherches de la Sidérurgie, Saint-Germain-en-Laye.*)

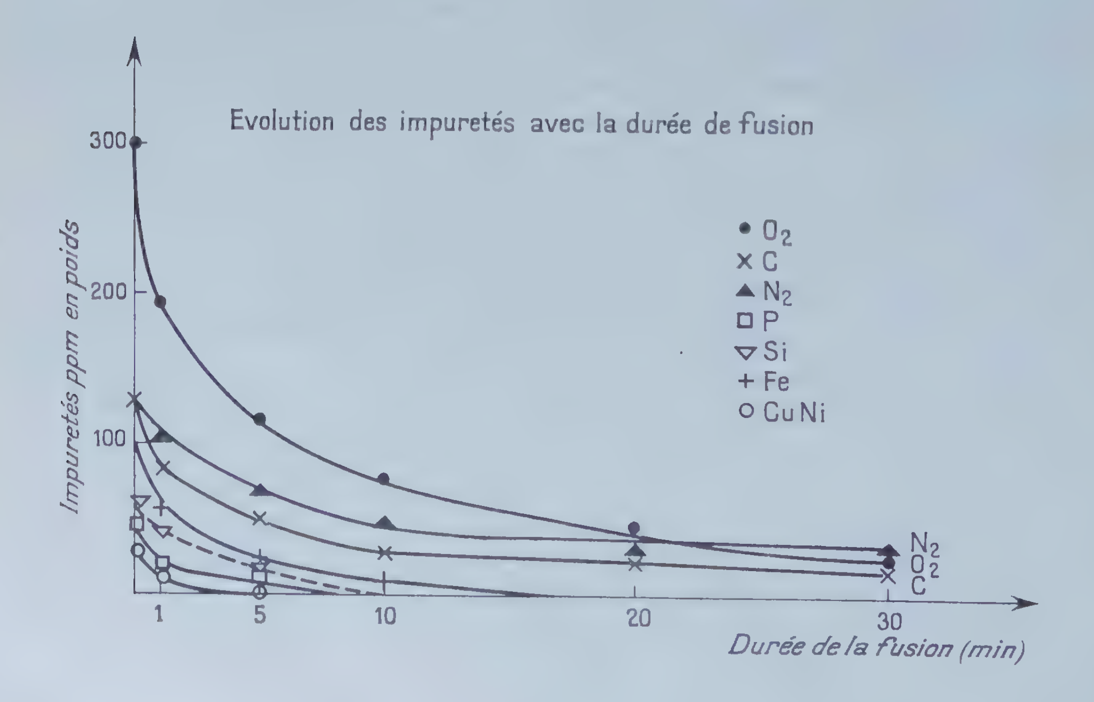
MÉTALLURGIE. — *Purification du molybdène par fusion sous bombardement électronique.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Verot** et **Hubert Forestier**, transmise par M. Georges Chaudron.

Un procédé récent de purification des métaux réfractaires est appliqué au molybdène. Les résultats montrent qu'on peut obtenir un métal à 99,99 %. L'extension de ce procédé à d'autres métaux est envisagée.

Parmi les différentes méthodes de purification des métaux réfractaires, la fusion par bombardement électronique semble être une des plus intéressantes. En effet, elle permet de fondre rapidement les métaux et de les maintenir à quelques centaines de degrés au-dessus de leur point de fusion dans une enceinte où règne un vide très poussé de 10^{-5} Torr. Les impuretés dont la tension de vapeur est supérieure à celle du molybdène à 2 700° auront donc tendance à se volatiliser. Il a été établi par England et Jones [1], H. R. Smith et Ch. d'A. Hunt [2], [3], [4] que ce procédé pouvait être appliqué à la purification du niobium.

Dans le cas du molybdène, nous avons maintenu en fusion, dans un creuset de cuivre refroidi par l'eau, un certain nombre d'échantillons durant 1, 5, 10, 15, 20 et 30 mn, à 2 700° environ. L'oxygène a été dosé par la méthode de bromuration-réduction [5], le carbone par conductimétrie du CO_2 après microcombustion, l'azote par micro-kjeldahl; le silicium, le phosphore et les impuretés métalliques sont dosés par colorimétrie.

Les résultats sont représentés sur le graphique ci-dessous.



Les teneurs en O_2, N_2, C, Si, P, Fe, Cu, Ni, Mn, Co sont considérablement abaissées. Le métal de départ à 99,8 % titre 99,99 % après 15 mn de maintien à l'état liquide. L'examen par micrographie optique ne permet de mettre en évidence ni précipités aux joints des grains, ni inclusions.

L'oxygène et le carbone s'éliminent simultanément, mais la perte d'oxygène est beaucoup plus rapide que la perte de carbone, donc tout l'oxygène n'est pas éliminé à l'état de CO. On constate qu'en l'absence de carbone, la fusion permet une désoxydation qui est vraisemblablement due à la volatilisation du sous-oxyde MoO, d'une manière analogue à ce qui se produit pour le niobium (2), (3). Si le métal contient plus de carbone que d'oxygène, on n'a qu'une faible décarburation mais élimination totale de l'oxygène.

L'azote est éliminé plus lentement, probablement à l'état moléculaire, par évaporation de sa solution dans le molybdène.

Le silicium, le phosphore et les impuretés métalliques sont éliminés par volatilisation; la tension de vapeur de ces éléments est en effet 10^3 à 10^8 fois celle du molybdène à 2 700°C.

En l'absence de données sur les forces de liaison dans l'état liquide, nous supposons, en nous référant aux hypothèses émises dans le cas du niobium (2) et du fer (6), que ces impuretés forment une solution idéale avec le molybdène. En appliquant la loi de Henry, nous pouvons déduire la quantité d'impuretés qui sera en équilibre avec le molybdène à 2 700°C, sous 10^{-5} mm Hg. Compte tenu des erreurs de mesure et du fait que nous négligeons les interactions entre impuretés, les résultats sont en accord avec cette première approximation.

Cette étude nous a permis d'obtenir du molybdène à 99,99 % et de mettre en évidence le départ d'un certain nombre d'impuretés ainsi que leur vitesse d'élimination, en fonction de leur concentration, comme le montrent les courbes. Nous poursuivons ce travail afin de préciser les résultats obtenus et d'étudier les propriétés du métal pur. Par le même procédé, nous étudions la purification d'une série d'autres métaux.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) P. C. ENGLAND et H. N. JONES, *J. Sc. Instr.*, 35, 1958, p. 66-68.

(2) H. R. SMITH, CH. D'A. HUNT et CH. W. HANKS, *J. Metals*, 11, (2), 1959, p. 112-117.

(3) H. R. SMITH, in *Proc. Soc. Vacum Metallurgy Course*, New-York, 1958, p. 221-235.

(4) H. R. SMITH, CH. D'A. HUNT et CH. W. HANKS, *Proc.* 3 *Plansee seminar*, 1958, p. 336-349.

(5) R. DURAND et F. NOUYRIGAT, *Rev. Soc. Met.*, n° 4, 1960, p. 347-353; R. DURAND, *Nucleus*, 1960, p. 341-347.

(6) M. OLETTE, *Journées d'Automne de la Métallurgie*, 1959.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur la séparation du magnésium et du calcium par développement par déplacement d'une résine cationique.* Note (*) de Mlles **Berthe Charreton** et **Anne-Marie Dupont**, présentée par M. Louis Hackspill.

Une solution de nitrate ferrique déplace les ions Mg^{++} et Ca^{++} préalablement fixés sur une résine échangeuse de cations. L'introduction d'un élément séparateur tel que le cuivre permet de séparer quantitativement le magnésium du calcium. Un fractionnement intéressant de l'éluat est obtenu à vue d'œil, grâce à la coloration des ions cuivrique et ferrique.

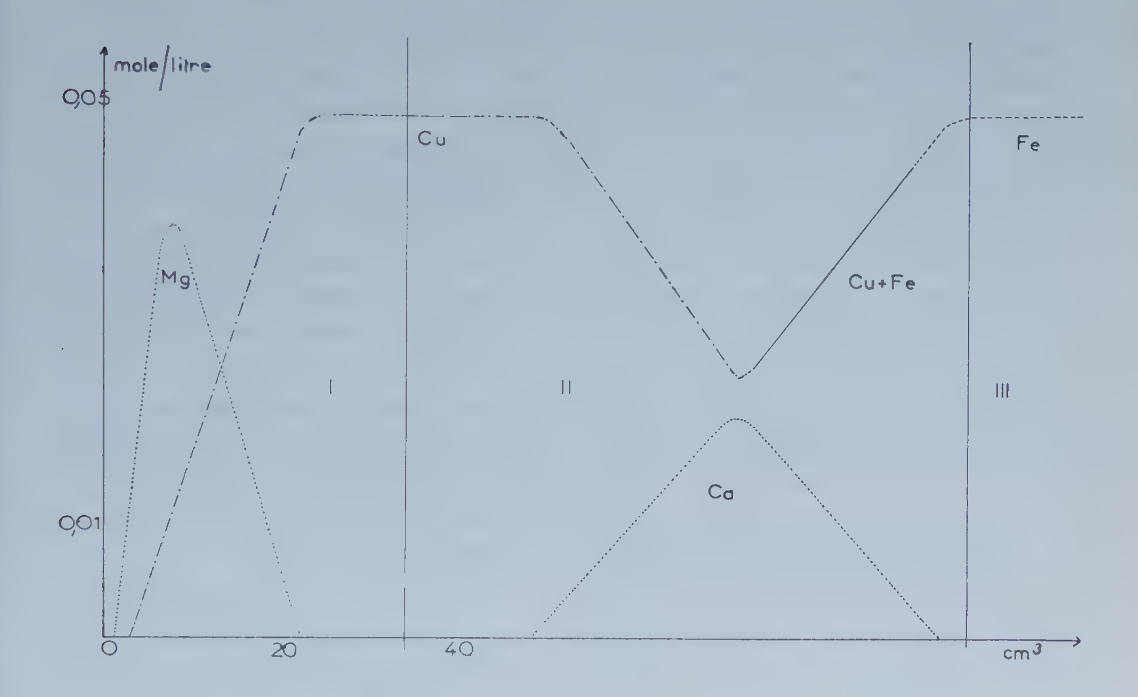
Le magnésium et le calcium sont fixés sur une colonne de résine Dowex 50, 200-400 mesh, sous forme hydrogène, à travers laquelle on fait écouler une solution d'un mélange de chlorures de ces deux éléments. L'ordre d'affinité croissante pour la résine est le suivant : H^+, Mg^{++}, Ca^{++}. La colonne est ensuite rincée à l'eau distillée, le magnésium et le calcium y sont quantitativement retenus et un dosage acidimétrique des ions H^+ déplacés de la résine peut être effectué à titre de vérification.

Il existe alors trois méthodes pour éluer les ions fixés dans la résine : l'élution simple avec de l'acide chlorhydrique par exemple ([1]); l'élution par formation de complexes. Wunsch ([2]) emploie le sel disodique de l'acide éthylène diaminotétraacétique en solution de pH 6,1 pour le magnésium et 9 pour le calcium; et enfin le développement par déplacement. Cette dernière méthode utilisée par Cornet, Coursier et Huré ([3]) pour les alcalins et par Trémillon ([4]) pour le cobalt et le nickel n'a pas été essayée, à notre connaissance, pour les alcalino-terreux. Elle nécessite l'emploi d'une solution éluante contenant un ion ayant pour la résine une affinité supérieure à celle des ions à déplacer. Nous avons choisi l'ion ferrique qui, étant trivalent, paraissait devoir convenir et présentait, en outre, plusieurs avantages : sa séparation des alcalino-terreux est facile et sa couleur permet de le suivre aussi bien dans la résine qu'en solution.

L'intérêt du développement par déplacement est la possibilité d'obtenir une élution à forte concentration. Mais on sait que, par cette méthode ([5]), il n'y a pas réellement de séparation pratique des éléments étudiés. En effet, une fois l'équilibre atteint après un parcours dans une colonne de longueur convenable, les éléments forment des bandes pures mais contiguës. Il est évidemment possible de séparer l'éluat en trois fractions : la première ne contenant que du magnésium, et la dernière que du calcium, mais la séparation n'est pas quantitative puisqu'il reste la fraction du milieu de concentration élevée en alcalino-terreux et de volume non négligeable.

Nous avons donc introduit un élément « séparateur », le cuivre, qui a une affinité pour la résine intermédiaire du magnésium et du calcium. Nous avons tracé les isothermes d'adsorption des cations Mg^{++}, Cu^{++},

Ca^{++}, Fe^{+++}. On obtient alors une meilleure précision en utilisant la résine sous forme potassium plutôt que sous forme hydrogène. Ces courbes (l'isotherme est la courbe de variation de la concentration, en équivalents par gramme de résine, de l'élément dans la phase résine en fonction de la concentration, en équivalents par litre, de l'élément en solution) sont des isothermes non linéaires et se placent dans l'ordre prévu : Mg, Cu, Ca, Fe. On peut en déduire les valeurs des constantes d'échange des éléments entre eux : 1,6 pour magnésium-calcium. La longueur de colonne nécessaire pour que les bandes de magnésium et de calcium soient pures est



donc très faible. La séparation cuivre-alcalino-terreux étant facile, il est parfaitement inutile de chercher à obtenir des bandes pures de magnésium, de cuivre et de calcium, ce qui nécessiterait une colonne plus longue.

Comme le montre la courbe d'élution ci-dessus, l'éluat peut être divisé en trois parties : la première contenant la totalité du magnésium mélangé à du cuivre, la deuxième la totalité du calcium mélangé à du cuivre et à du fer et la troisième du fer seul.

Cette courbe se rapporte à l'expérience suivante : 70 ml de solution contenant 0,5 mmole de chlorure de magnésium, 0,5 mmole de chlorure de calcium et 2,5 mmoles de chlorure de cuivre s'écoule à la vitesse de 6 cm^3 à l'heure à travers une colonne de résine de longueur 26 cm et de capacité totale 40 méquiv. On constate que le mélange magnésium-cuivre-calcium occupe une bande de résine de longueur 4,7 cm alors que l'on peut prévoir un minimum de $(7/40) \times 26 = 4{,}55$ cm. L'élution est faite avec une solution de nitrate ferrique 0,05 M à la vitesse de 10 ml à l'heure. On élimine la

première fraction d'éluat de volume $(40 - 7)/(0,05 \times 3) = 220$ ml qui ne contient que le cation H^+. On emploie ensuite un collecteur de fractions qui sépare l'éluat en fractions de 2 ml et il faut poursuivre l'élution jusqu'à ce que la concentration du fer à la sortie de la colonne soit la même qu'à l'entrée.

La courbe d'élution est obtenue en portant en abscisse le volume d'éluat et en ordonnée la concentration de chaque élément dans les fractions successives. Nous avons tracé cette courbe à partir de l'apparition du magnésium qui se produit dès la diminution de la concentration des ions H^+ préalablement constante et égale à $0,05 \times 3$ mole/l. La récupération du magnésium et du calcium est totale, on peut le vérifier en mesurant les aires de leurs courbes d'élution. La séparation magnésium-calcium est évidente puisqu'il y a une zone de concentration nulle en alcalino-terreux entre ces deux courbes. Le magnésium est totalement élué en 20 ml et le calcium en 46 ml. On obtiendrait une élution plus rapide en augmentant la concentration de la solution ferrique.

La coloration des ions cuivrique et ferrique permet à vue d'œil de diviser l'éluat en ses deux parties intéressantes. On repère le début de la première partie lorsque la tête de la bande de résine ferrique arrive à 4,7 cm du bas de la colonne, la fin a lieu quand la coloration bleue de l'éluat atteint son maximum. De même, la fin de la deuxième partie s'observe facilement lorsque l'éluat a la même coloration jaune que la solution ferrique initiale.

(*) Séance du 17 juillet 1961.

(1) D. N. Campbell et C. T. Kenner, *Anal. Chem.*, 26, 1954, p. 560.
(2) L. Wunsch, *Chem. listy*, 51, 1957, p. 376.
(3) C. Cornet, J. Coursier et J. Huré, *Anal. Chim. Acta*, 19, 1958, p. 259.
(4) B. Trémillon, *Thèse*, Paris, 1959.
(5) A. Tiselius et L. Hagdahl, *Acta Chem. Scand.*, 4, 1950, p. 394.

(*Laboratoire du P. C. B.*, IV,
11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *L'oxyiodure d'aluminium* AlOI *et le thioiodure* AlSI. Note (*) de MM. **Paul Hagenmuller**, **Jean Rouxel**, **Jean David** et M[lle] **Annie Colin**, présentée par M. Paul Pascal.

L'oxyiodure d'aluminium AlOI est préparé à 250°C par action prolongée en tube scellé de l'anhydride arsénieux sur l'iodure d'aluminium. Le composé obtenu est orthorhombique ($a = 6,8_6$ Å ; $b = 11,0_3$ Å ; $c = 4,9_2$ Å), il cristallise selon un réseau à couches parallèles. Le thioiodure AlSI s'obtient cristallisé, par interaction du sulfure et de l'iodure à 290°C. La dégradation thermique de AlOI conduit à l'alumine par l'intermédiaire des phases Al_3O_4I et Al_5O_7I, celle de AlSI mène directement au sulfure. L'action de l'oxygène, de la vapeur d'eau et du chlore est étudiée. L'ammoniac transforme AlOI en oxyamidure $AlONH_2$ et AlSI en thioamidure $AlSNH_2, 2NH_3$; la monométhylamine donne les composés méthylés correspondants.

Dans des publications antérieures ([1]), ([2]), deux d'entre nous signalent la formation d'un oxychlorure AlOCl et d'un oxybromure AlOBr par action de l'anhydride arsénieux sur l'halogénure correspondant. D'une manière analogue nous avons obtenu un oxyiodure AlOI par action en tube scellé à 250°C de As_2O_3 sur l'iodure d'aluminium :

$$As_2O_3 + 3\,AlI_3 = 3\,AlOI + 2\,AsI_3.$$

Le rendement est limité par la formation parasite d'alumine, il augmente toutefois en présence d'un excès de AlI_3, mais sans dépasser une valeur de 85 % qui correspond à l'établissement d'une tension de vapeur saturante en AlI_3. La réaction est terminée après deux semaines de chauffe. L'excès de AlI_3 et AsI_3 formé sont éliminés par 48 h de sublimation sous vide à 200°C.

Le spectre Debye-Scherrer du produit obtenu indique la présence, à côté d'une faible quantité de $Al_2O_3\gamma$ d'une phase nouvelle dont les raies peuvent être indexées par référence à AlOCl et AlOBr et dont la composition analytique répond effectivement à la formule AlOI :

d (Å)......	5,94	3,73	3,43	2,89	2,46	2,09	1,99	1,88
$\frac{I}{I_0}$..........	f	F	F	tf	f	tf	tf	tf
hkl........	110	111	200	220	002	320	202	222

L'oxyiodure AlOI appartient à un système orthorhombique. Ses paramètres sont : $a = 6,8_6$ Å ; $b = 11,0_3$ Å ; $c = 4,9_2$ Å. Isotypique de AlOCl et AlOBr, AlOI cristallise selon un réseau à couches parallèles contenant des chaînes formées alternativement d'atomes d'aluminium et d'oxygène, et d'atomes d'iode. Chaque atome d'aluminium est au centre d'une bipyramide quadrangulaire dont deux iode occupent les sommets les plus éloignés et quatre oxygène les plus rapprochés.

J. Heubel signale la formation d'un thioiodure d'aluminium amorphe AlSI par action de l'hydrogène sulfuré sur l'iodure d'aluminium, soit par voie

sèche à 160°C, soit dans le sulfure de carbone à l'ébullition [3]. Par référence à la préparation antérieure d'un thiochlorure AlSCl [4] et d'un thiobromure inédit AlSBr, nous obtenons AlSI cristallisé par action de l'iodure sur le sulfure d'aluminium :

$$Al_2S_3 + AlI_3 = 3\,AlSI.$$

La réaction est effectuée en tube scellé à 290°C avec 20 % d'iodure en excès. Elle est totale après trois semaines de chauffe.

Le spectre de diffraction X est celui d'un composé isotypique de AlSCl et AlSBr.

d(Å)	9,40	6,54	4,70	4,03	3,86	3,51
$\frac{I}{I_0}$	f	f	TF	m	m	f
d(Å)	3,30	3,22	3,06	2,94	2,56	2,26
$\frac{I}{I_0}$	f	f	m	F	m	m
d(Å)	1,92	1,88	1,84	1,81	1,59	
$\frac{I}{I_0}$	f	m	f	F	f	

AlOI et AlSI se présentent sous forme de poudres blanches très hygroscopiques, insolubles dans l'éther, l'acétone, le benzène, le dioxanne, le tétrahydrofuranne et le sulfure de carbone.

L'oxygène, sous pression d'une atmosphère, réagit avec AlSI à 75°C pour donner AlOI, qui se transforme à son tour en $Al_2O_3\gamma$:

$$2\,AlSI + O_2 = 2\,AlOI + H_2S,$$
$$4\,AlOI + O_2 = 2\,Al_2O_3 + 2\,I_2.$$

Sous pression réduite, à 20°C, la vapeur d'eau transforme également AlSI en AlOI, qui s'hydrolyse alors avec formation de boehmite et de gaz iodhydrique :

$$AlSI + H_2O = AlOI + H_2S,$$
$$AlOI + H_2O = AlO(OH) + HI.$$

A 20°C, le chlore se substitue à l'iode dans AlOI avec formation secondaire d'halogène mixte ICl_3 :

$$2\,AlOI + 4\,Cl_2 = 2\,AlOCl + 2\,ICl_3.$$

Utilisé dans les mêmes conditions sur AlSI, le chlore entraîne, par contre, une rupture de la liaison Al—S, plus fragile que Al—O :

$$2\,AlSI + 7\,Cl_2 = 2\,AlCl_3 + S_2Cl_2 + 2\,ICl_3.$$

A 20°C et sous pression d'une atmosphère, l'ammoniac réagit avec AlOI et AlSI, à raison de 2 moles NH_3 par groupement AlOI et de 4 moles NH_3 par groupement AlSI. Ces réactions sont analogues à celles que nous avons

signalées pour les autres oxyhalogénures et thiohalogénures d'aluminium [2], [4]. Elles conduisent à la formation de sels d'ammonium ainsi que d'oxyamidure dans un cas et de thioamidure dans l'autre :

$$AlOI + 2\,NH_3 = AlONH_2 + NH_4I,$$
$$AlSI + 4\,NH_3 = AlSNH_2,\ 2\,NH_3 + NH_4I.$$

Dans les mêmes conditions, la monométhylamine donne les dérivés méthylés correspondants :

$$AlOI + 2\,NH_2.CH_3 = AlONH.CH_3 + NH_3.CH_3I,$$
$$AlSI + 4\,NH_2.CH_3 = AlSNH.CH_3,\ 2\,NH_2.CH_3 + NH_3.CH_3I.$$

Une comparaison entre les vitesses des réactions précédentes et les vitesses correspondantes pour AlOCl, AlOBr, AlSCl, AlSBr montre que, pour une même classe de composés, l'halogène est d'autant plus mobile qu'il est plus lourd.

La dégradation thermique de AlOI débute à 280°C. Elle se traduit par un départ d'iodure AlI_3 avec formation de l'oxyiodure Al_3O_4I, stable jusqu'à 480°C :

$$4\,AlOI = Al_3O_4I + AlI_3.$$

Au-delà de 480°C, Al_3O_4I se dissocie à son tour pour donner une phase Al_5O_7I :

$$7\,Al_3O_4I = 4\,Al_5O_7I + AlI_3.$$

Al_5O_7I se décompose dès 540°C en formant $Al_2O_3\gamma$:

$$3\,Al_5O_7I = 7\,Al_2O_3 + AlI_3.$$

La décomposition thermique du thioiodure se fait au-delà de 300°C, mais sans intermédiaire :

$$3\,AlSI = Al_2S_3 + AlI_3.$$

AlOI et AlSI constituent avec les oxyhalogénures et les thiohalogénures antérieurement étudiés, deux classes de composés originaux aux propriétés cohérentes et aux implications multiples.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

([1]) J. Rouxel, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 810.
([2]) P. Hagenmuller, J. Rouxel et B. Le Neindre, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 282.
([3]) J. Heubel, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2950.
([4]) P. Hagenmuller et J. Rouxel, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1859.

(Laboratoire de Chimie minérale A, Faculté des Sciences, Rennes.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'existence d'une transition continue entre la structure fluorine et la structure type* Tl_2O_3 *dans les systèmes zircone-oxyde de terre rare.* Note (*) de Mme **Monique Perez y Jorba**, Mlle **Francine Queyroux** et M. **Robert Collongues**, transmise par M. Georges Chaudron.

Dans une publication précédente nous avons étudié le mode de formation à partir de la zircone quadratique des solutions solides cubiques de type fluorine zircone-oxyde de terre rare ZrO_2-M_2O_3 [1].

Dans cette Note, nous nous proposons de décrire l'évolution de la structure de cette solution solide cubique en fonction de la teneur en oxyde de terre rare. Nous montrons que, dans plusieurs systèmes ZrO_2-M_2O_3, on observe à haute température une transition *continue* entre la structure type fluorine et la structure type Tl_2O_3, lorsque la teneur en oxyde de terre rare augmente.

Nous avons étudié les systèmes ZrO_2-Gd_2O_3, ZrO_2-Dy_2O_3 et ZrO_2-Yb_2O_3.

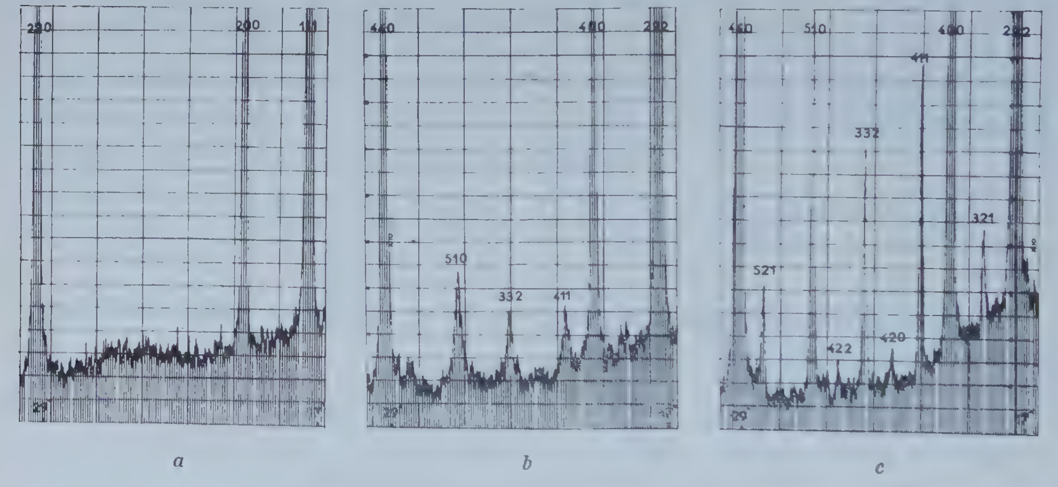


Fig. 1. — Diagrammes de Debye-Scherrer
(rayonnement monochromatique λ K_α Co des solutions solides ZrO_2-Y_2bO_3.
a. 40 % moles Yb_2O_3 : structure fluorine;
b. 52 % moles Yb_2O_3 : apparition de raies supplémentaires;
c. 70 % moles Yb_2O_3 : structure type Tl_2O_3.

Nous préparons par la méthode de coprécipitation à l'état amorphe une série de solutions solides ZrO_2-M_2O_3 contenant de 20 à 75 moles % d'oxyde M_2O_3. Les produits obtenus sont chauffés au-dessus de 2 000°C au four à images et trempés à l'eau.

Le diagramme de Debye-Scherrer des échantillons contenant moins de 50 % moles d'oxyde M_2O_3 présente seulement les interférences d'une phase cubique de type fluorine (*fig.* 1 *a*). Le paramètre cristallin de cette phase augmente régulièrement avec la teneur en oxyde de terre rare (*fig.* 2).

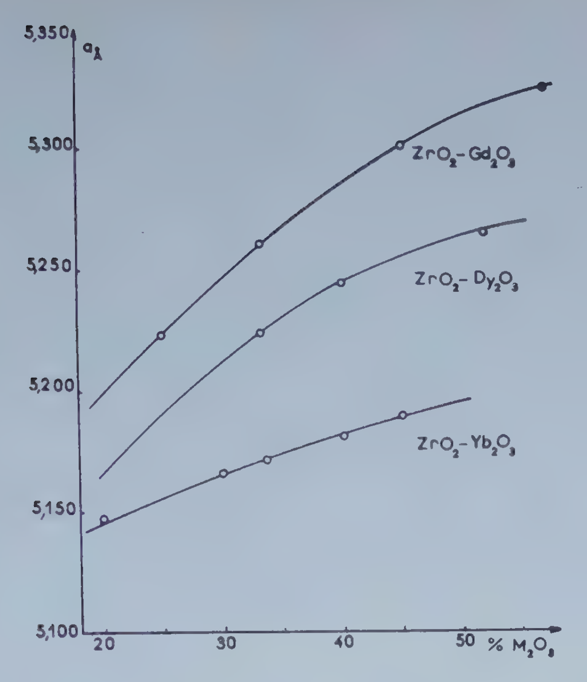


Fig. 2. — Variation du paramètre *a* des solutions solides de type fluorine ZrO_2-M_2O_3.

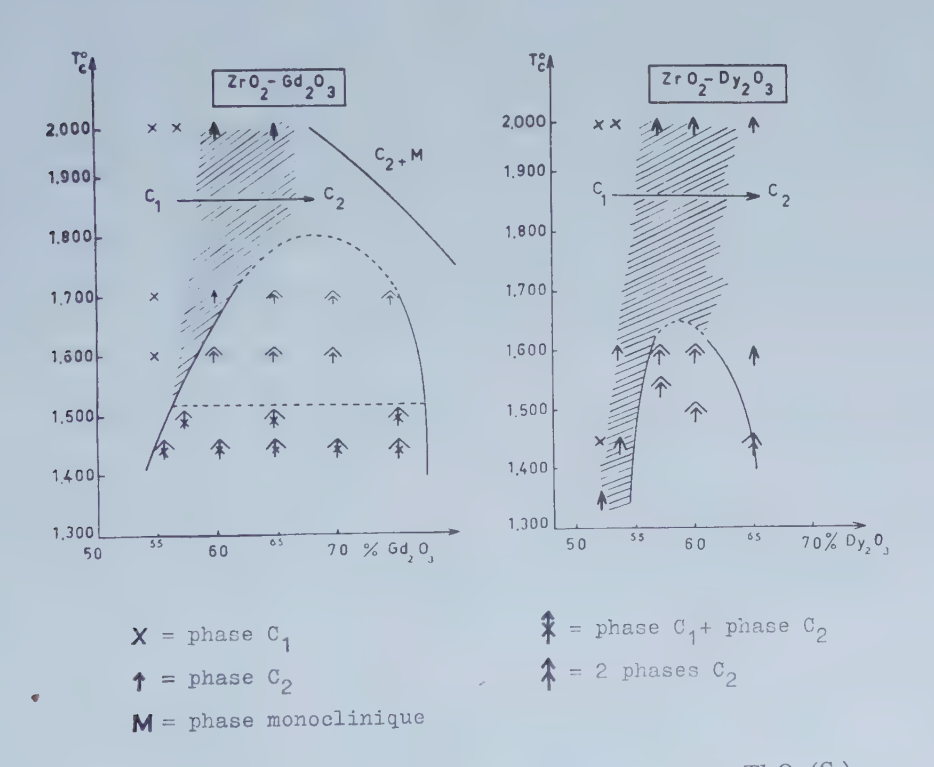


Fig. 3. — Transition structure fluorine (C_1)-structure Tl_2O_3 (C_2). dans les diagrammes d'équilibre ZrO_2-Gd_2O_3 et ZrO_2-Dy_2O_3.

On notera la transition continue ▨ à haute température et l'existence du domaine biphasé à basse température.

Pour des teneurs supérieures en oxyde de terre rare on observe l'apparition sur le diagramme, d'un certain nombre de raies diffuses de faible intensité (*fig.* 1 *b*). Les équidistances de ces nouvelles interférences correspondent à celles d'un réseau cubique centré d'arête double de l'arête de la maille de type fluorine. A mesure que la teneur en oxyde de terre rare augmente, les raies supplémentaires s'affinent et leur intensité augmente (*fig.* 1 *c*). Pour une teneur suffisante en oxyde M_2O_3 on obtient le diagramme de Debye-Scherrer type de la structure Tl_2O_3.

L'apparition des raies supplémentaires caractéristiques de cette structure se produit pour des teneurs en oxyde de terre rare d'autant plus faibles que le numéro atomique de l'élément trivalent est plus élevé : 60 % moles Gd_2O_3 ; 57 % moles Dy_2O_3 ; 52 % moles Yb_2O_3.

Cette teneur limite est plus faible à plus basse température. Par exemple, dans le système ZrO_2-Dy_2O_3, la transition structure fluorine-structure Tl_2O_3 s'effectue à 1600° pour un échantillon contenant 53,5 % moles Dy_2O_3.

A plus basse température on n'observe plus l'évolution continue de la structure. Il apparaît un domaine biphasé dont l'étendue est d'autant plus importante que le rayon ionique de l'élément des terres rares est plus élevé. Dans le système ZrO_2-Gd_2O_3 ce domaine s'étend à 1500°C de 56 à 77 moles % Gd_2O_3 et cesse vers 1800°C. Dans le système ZrO_2-Dy_2O_3 il s'étend à 1450° de 55 à 65 moles Dy_2O_3 (*fig.* 3). Dans le système ZrO_2-Yb_2O_3 on n'observe pas la formation de ce domaine biphasé.

Il convient de remarquer que la structure type Tl_2O_3 dérive simplement de la structure type fluorine. On sait que la solution solide cubique type fluorine ZrO_2-M_2O_3 se forme par un mécanisme de substitution des cations M^{3+} et Zr^{4+} avec création de lacunes dans le réseau des anions. Pour une certaine teneur en oxyde M_2O_3, les lacunes adoptent une répartition ordonnée; l'établissement de l'ordre entraîne un déplacement des cations de leurs positions idéales dans la structure fluorine; il en résulte l'apparition d'un certain nombre de raies supplémentaires correspondant à une nouvelle structure.

Une transition du même type a été mise en évidence dans les systèmes CeO_2-M_2O_3 où M = Nd, Sm, Eu, Gd [2].

Au cours du refroidissement la solution solide continue mise en évidence à haute température subit pour des valeurs remarquables de la composition des transformations conduisant à des phases nouvelles. Leur étude fera l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) J. Lefèvre, R. Collongues et M. Perez y Jorba, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2329.

(2) M. Bruno, *Ricerca Sc.*, 28, 1958, p. 1168-1173.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydrogénation catalytique des alcoylgermanes insaturés.* Note (*) de MM. **Pierre Mazerolles**, **Michel Lesbre** et **Dao Huy-Giao**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'hydrogénation catalytique d'une liaison carbone-carbone éthylénique ou acétylénique est perturbée par la présence d'un atome de germanium. La difficulté d'hydrogénation croît avec la proximité de l'atome métallique. L'hydrogénation partielle des alcoylgermanes α-acétyléniques vrais et β-acétyléniques est possible en utilisant un catalyseur approprié.

La présence d'un atome de germanium dans une chaîne aliphatique insaturée modifie considérablement les propriétés chimiques de cette chaîne; la position de la liaison insaturée carbone-carbone par rapport à l'atome métallique joue un rôle prépondérant [1], [2].

Nous avons effectué l'hydrogénation catalytique de différents types d'alcoylgermanes éthyléniques et acétyléniques :

(I)	$(C_2H_5)_3Ge—CH=CH_2$,	(VI)	$(C_2H_5)_3Ge—C≡C—CH_2OH$,
(II)	$(C_4H_9)_3Ge—CH=CH_2$,	(VII)	$(C_4H_9)_3Ge—C≡C—C_3H_7$,
(III)	$(C_4H_9)_3Ge—CH_2—CH=CH_2$,	(VIII)	$(C_4H_9)_3Ge—C≡C—Ge(C_2H_5)_3$,
(IV)	$(C_2H_5)_3Ge—C≡CH$,	(IX)	$(C_2H_5)_3Ge—CH_2—C≡C—CH_2—CH=CH_2$,
(V)	$(C_2H_5)_3Ge—CH_2—C≡CH$,	(X)	$(C_2H_5)_3Ge—C≡C—C≡C—C_2H_5$.

Dans une première série d'essais nous avons comparé les vitesses d'hydrogénation de composés de structure analogue (dérivés renfermant une seule liaison insaturée en bout de chaîne) mais dans lesquels l'atome de germanium se trouvait soit en α, soit en β de la liaison à hydrogéner.

Ces hydrogénations ont été conduites dans des conditions expérimentales identiques :

catalyseur : nickel de Raney (1,8 g);
dérivé à hydrogéner : 0,02 mole;
solvant : 100 ml d'éther sec;
température : 20°C. + 1°;
pression atmosphérique.

La figure 1 qui indique le volume d'hydrogène absorbé en fonction du temps, montre de façon très nette le premier résultat : l'hydrogénation d'une liaison insaturée carbone-carbone est plus lente lorsque cette liaison est située en position α par rapport à un atome de germanium que lorsqu'elle est située en position β.

Nous avons ensuite comparé les dérivés (I) et (II) pour déterminer l'influence des chaînes aliphatiques saturées liées au germanium. Les courbes (I) et (II) (*fig.* 1) étant pratiquement confondues, il semble que la condensation en carbone de ces chaînes (du moins pour des chaînes aliphatiques droites) n'a que peu ou pas d'effet sur la vitesse d'hydrogénation.

Dans une troisième série d'essais nous avons effectué l'hydrogénation de composés du type

$$R_3Ge—C\equiv C—R' \quad [\text{avec } R' = H, —CH_2OH, —C_3H_7, —Ge(C_2H_5)_3]$$

La figure 2 traduit les résultats obtenus pour les différentes valeurs de R'.

Les dérivés (I), (II), (III), (IV) et (V) ont pu être complètement hydrogénés dans ces conditions. Même après plusieurs heures, la saturation des composés (VI), (VII) et (VIII) n'est pas totale; les dérivés obtenus renferment encore une fraction notable de dérivé insaturé (bandes caractéristiques dans le spectre infrarouge).

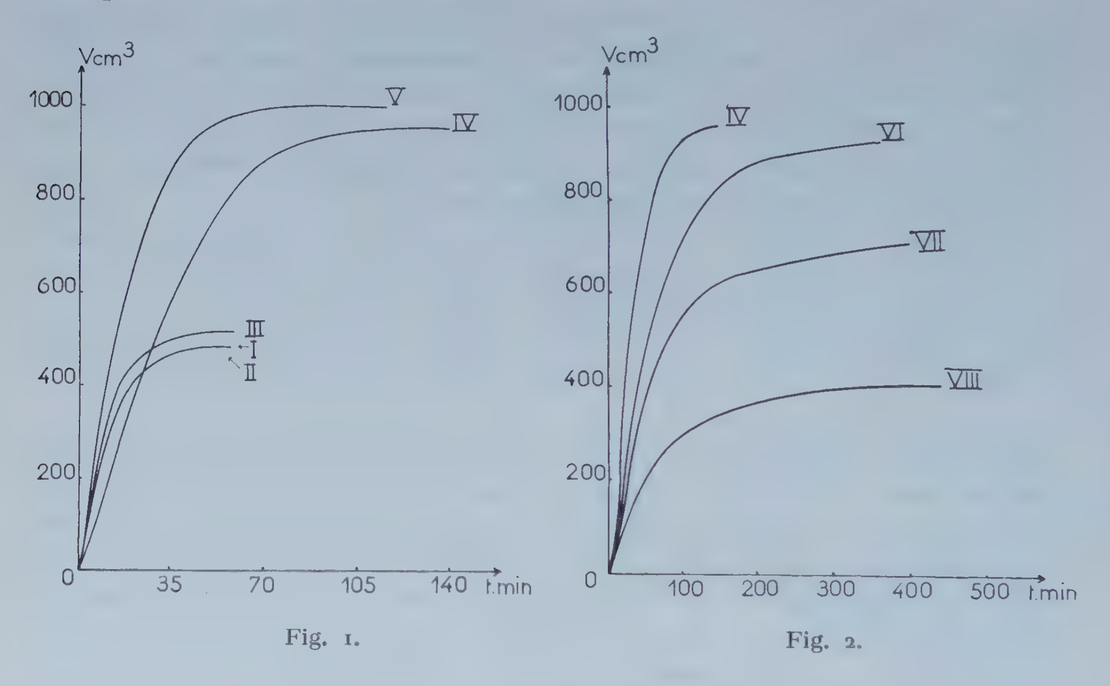


Fig. 1. Fig. 2.

Le triéthylgermyl-3 propanol-1, $(C_2H_5)_3Ge—CH_2—CH_2—CH_2OH$, a pu être obtenu par hydrogénation du composé (VI) sous pression et à chaud (p : 120 kg/cm²; t : 130°) dans l'hexane : $É_{0,9}$ 85°; n_{20}^{D} 1,4681; d_4^{20} 1,0698; RM_D, calculé 57,0; trouvé 56,9.

Analyse : $C_9H_{22}OGe$, calculé %, H 10,13; Ge 33,07; trouvé %, H 10,18; Ge 32,83.

Hydrogénation partielle. — Nous avons essayé sans succès la semi-hydrogénation des composés (IV), (V), (VI), (VII) et (VIII) au moyen du nickel de Raney. En utilisant par contre un catalyseur au palladium désactivé (catalyseur de Lindlar) ([3]), nous avons pu réaliser l'hydrogénation partielle de la triple liaison des composés (IV), (V) et (IX). Ici encore, la vitesse d'hydrogénation du dérivé β-acétylénique (V) est bien supérieure à celle du dérivé α-acétylénique (IV). La semi-hydrogénation

du composé (IX) conduit au triéthylgermyl-6 hexadiène-1.4 pur, la double liaison 1.2 étant respectée :

$$(C_2H_5)_3Ge-CH_2-C\equiv C-CH_2-CH=CH_2 + H_2$$
$$\rightarrow (C_2H_5)_3Ge-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH_2;$$

$É_{10}$ 105°; n_{20}^{D} 1,4771; d_4^{20} 0,9901; RM_D, calculé 68,5; trouvé 68,7.

Analyse : $C_{12}H_{24}Ge$, calculé %, C 59,82; H 10,04; Ge 30,13; trouvé %, C 60,05; H 10,04; Ge 30,08.

Enfin, l'hydrogénation partielle du dérivé (X) porte de préférence sur la triple liaison la plus éloignée du germanium; la bande d'absorption caractéristique de la liaison —C≡C— située en γ du germanium disparaît presque entièrement, alors que la bande caractéristique de la triple liaison située en α n'est que faiblement modifiée.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) P. Mazerolles et M. Lesbre, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2018.
(2) P. Mazerolles, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 856.
(3) H. Lindlar, *Helv. Chim. Acta*, 35, 1952, p. 446.

(*Faculté des Sciences, Toulouse.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le bromo-3 butène-3 nitrile et quelques-uns de ses dérivés.* Note (*) de MM. **Roger Vessière** et **François Théron**, présentée par M. Marcel Delépine.

Mode d'obtention et propriétés physiques de quatre composés nouveaux dans la série β-bromovinylacétique qui, à ce jour, n'avait fait l'objet d'aucune étude.

A. *Le bromo-3 butène-3 nitrile* est accessible à partir du dibromo-2.3 propène-1. La méthode est celle de Kurtz et Schwartz ([1]) utilisée avec succès pour la préparation de composés analogues en série chlorée ([2]).

Un ballon Keller de 2 500 ml, dans lequel plonge un thermomètre et un couple d'électrodes, dont une de verre, reliées à un phmètre, est muni d'un réfrigérant ascendant et de deux ampoules à robinet. Le liquide réactionnel, maintenu à la température désirée par une plaque chauffante, est brassé par un agitateur magnétique.

On introduit dans le ballon 1000 ml d'une solution de NaCl saturée, 6,5 g de CuCN et un peu de poudre de cuivre. On porte à 95°C.

On acidifie par 6,5 ml de HBr (azéotrope), puis on ajoute une solution de NaCN (53 g dans 160 ml d'eau) jusqu'à amener le pH à la valeur 2,8.

On ajoute d'un coup 200 g (1 mole) de dibromo-2.3 propène-1. On ajuste le chauffage de façon à obtenir pendant toute la durée de la réaction un léger reflux au réfrigérant. Le pH diminue indiquant le déclenchement de la substitution. On ajoute alors la solution de cyanure de façon à maintenir constamment le pH dans l'intervalle 2,5-2,8. Lorsque tout le cyanure a été consommé, ce qui demande environ 8 h à ce pH, on maintient chauffage et agitation pendant 1 h encore et l'on abandonne au refroidissement. On extrait à l'éther, sèche sur sulfate de sodium, chasse l'éther et distille.

Après cinq tours de rectification, on isole un produit qui présente les constantes physiques suivantes : $É_{17}$ 62-63°C; n_D^{21} 1,4858; d_4^{21} 1,5268.

Analyse : C_4H_4BrN, calculé %, Br 54,74; N 9,59; trouvé %, Br 54,85; N 9,42.

R. M. théor. pour C_4H_4BrN : 27,79; mes. : 27,63.

Le spectre Raman présente une raie éthylénique à 1635 cm^{-1} et une raie nitrile à 2 249 cm^{-1}.

Le spectre infrarouge présente les maximums d'absorption suivants :

$$4,48\,\mu : \ -C\equiv N \qquad 6,16\,\mu : \ >C=C<$$

Ce produit constitue le nitrile attendu (Rdt 26 %).

B. *L'hydrolyse du bromonitrile conduit à l'acide* $CH_2=CBr-CH_2-CO_2H$:

On chauffe à reflux, sous violente agitation, 29 g de nitrile et 22 ml de HCl concentré pendant 2 h. Après refroidissement, on ajoute 20 ml d'eau, ce qui sépare deux couches.

Un tour de distillation, sur la couche organique, permet d'isoler 16 g d'un produit ($É_{15}$ 108-111°C) qui cristallise par refroidissement : F 46-47°C (éther de pétrole).

L'étude de ce produit soluble dans l'eau, à laquelle il confère un caractère nettement acide aux indicateurs colorés, confirme qu'il s'agit de l'acide β-bromovinylacétique. On l'obtient avec un rendement de 53 %.

P. M. théor. pour $C_4H_5BrO_2$: 165; mes. : 163,1 (acidimétrie).

Le spectre infrarouge présente les maximums d'absorption suivants :

5,87 μ : >C=O acide 6,17 μ : >C=C<

C. *L'hydrolyse ménagée du nitrile conduit à l'amide*

$$CH_2=CBr-CH_2-CO-NH_2.$$

A — 5°C, on traite 11 g de bromonitrile par 2,7 ml de H_2SO_4 pur selon la technique de P. Van der Straeten et A. Bruylants [3]. On laisse revenir lentement à température ambiante et l'on abandonne à la cristallisation.

Après un mois, le mélange, en partie cristallisé, est repris par l'eau glacée, puis neutralisé par du carbonate de sodium. On décante la couche aqueuse; la couche organique pâteuse est traitée par une petite quantité d'éther, ce qui produit la précipitation presque totale de l'amide, une petite partie passant cependant dans l'éther.

Le bromo-3 butène-3 amide, recristallisé dans le benzène, est un solide incolore fondant à 130,5-131,5°C. On en obtient 4,5 g (Rdt 37 %).

Analyse : C_4H_6BrON, calculé %, Br 48,72; trouvé %, Br 48,70.

Le spectre infrarouge présente les maximums d'absorption suivants :

2,88 et 2,97 μ : >N—H 5,95 μ : >C=O

6,18 μ : >C=C< 6,32 μ : déformation du groupement NH_2

D. *Obtention du bromo-3 butène-3 oate d'éthyle.* — Le nitrile bromé est soumis à l'action de HCl sec en présence d'alcool éthylique absolu. 86 g de nitrile bromé fournissent 96 g d'un liquide à odeur fruitée : $É_{15}$ 70,5-71,5°C; $n_D^{20,5}$ 1,4641; $d_4^{20,5}$ 1,3885.

R. M. théor. pour $C_6H_9BrO_2$: 38,86; mes. : 38,37.

P. M. théor. : 194; mes. : 194,1 (saponification).

Le spectre Raman présente une raie C=O (ester) à 1740 cm^{-1} et une raie éthylénique à 1633 cm^{-1}.

Le spectre infrarouge présente les maximums d'absorption suivants :

5,80 μ : >C=O ester 6,17 μ : >C=C<

E. *L'hydrolyse de cet ester éthylique* permet d'obtenir l'acide bromovinylacétique.

En traitant 15 g d'ester par 11 ml d'acide chlorhydrique pur et 10 ml d'eau, nous avons finalement obtenu 6 g (rendement 47 %) d'un solide incolore présentant les mêmes caractéristiques que le produit décrit en B.

(*) Séance du 17 juillet 1961.

(1) P. Kurtz et H. Schwartz, Brevet allemand n° 878.943, 8 juin 1953.
(2) R. Vessière, *Bull. Soc. Chem.*, 1959, p. 1268.
(3) P. Van der Straeten et A. Bruylants, *Bull. Soc. Chem. Belge*, 66, 1957, p. 345.

(*Faculté des Sciences. Laboratoire de Chimie Organique IV, rue P. Collomp, Clermont-Ferrand.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques cas de transposition homoallylique vinylogue.* Note (*) de MM. **Sylvestre Julia**, **Marc Julia**, **Song-Yu Tchen** et **Patrick Graffin**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les carbinols (V), α, β-éthyléniques γ-cyclopropaniques ont été transposés par l'acide bromhydrique en bromures β-γ, δ-ε-diéthyléniques, dont divers dérivés ont été préparés.

Les carbinols α-cyclopropaniques sont connus pour donner facilement la transposition homoallylique. Si, entre la fonction alcool et le noyau cyclopropane, figure une double liaison, celle-ci pourrait permettre une transposition homoallylique vinylogue. L'expérience montre que cela est possible.

L'action sur la méthylcyclopropylcétone (M. C. C.) des orthoformiates d'éthyle ou de *n*-butyle donne respectivement le diéthoxy-1.1 cyclopropyl-1 éthane, $C_9H_{18}O_2$ (I; R = R' = — C_2H_5), $É_{23}$ 55°, n_D^{20} 1,4140 et le dibutoxy-1.1 cyclopropyl-1 éthane $C_{13}H_{26}O_2$ (I; R = R' = —*n*-C_4H_9), $É_1$ 73°, n_D^{20} 1,4290. Au cours de la préparation du cétal dibutylique, nous avons isolé le butoxy-1 cyclopropyl-1 éthylène $C_9H_{16}O$, $É_{13}$ 55°, n_D^{20} 1,4425, λ_{max}^{EtOH} 210 mμ (ε : 6 800).

Les cétals (I) diéthyliques et dibutyliques, condensés en présence de BF_3 avec l'éther éthylvinylique et l'éther butylvinylique respectivement, donnent les produits d'addition $C_{13}H_{26}O_3$ (II; R = — C_2H_5), $É_{0,07}$ 78°, n_D^{20} 1,4335 et $C_{19}H_{38}O_3$ (II; R = —*n*-C_4H_9), $É_{0,07}$ 96°, n_D^{20} 1,4425. Les meilleurs rendements ont été obtenus avec le cétaldibutylique. Le composé (II; R = —*n*-C_4H_9), hydrolysé par l'acide acétique aqueux en présence d'acétate de sodium, conduit au cyclopropyl-3 butène-2 al-1 $C_7H_{10}O$ (IV; R = H), $É_{12}$ 79°, n_D^{20} 1,5190, λ_{max}^{EtOH} 258 mμ (ε : 17 680); dinitro-2.4 phénylhydrazone F 194°, $\lambda_{max}^{CHCl_3}$ 389 mμ (ε : 31 260); semicarbazone F 190°, λ_{max}^{EtOH} 279 mμ (ε : 43 270). Par oxydation de l'aldéhyde précédent selon la méthode de M. Delépine et P. Bonnet ([1]), on obtient l'acide cyclopropyl-3 crotonique $C_7H_{10}O_2$ (IV; R = OH) F 100°, λ_{max}^{EtOH} 232 mμ (ε : 13 725). La structure de l'acide (IV; R = OH) a été vérifiée par dégradation à l'aide du métaperiodate de sodium et du permanganate de potassium, ce qui donne la M. C. C. identifiée sous forme de dinitro-2.4 phénylhydrazone. L'aldéhyde (IV; R = H) est réduit par l'hydrure de lithium-aluminium en cyclopropyl-3 butène-2 ol-1 $C_7H_{12}O$ (V; R = R' = H),

$\acute{E}_{13}$ 88°, n_D^{20} 1,4824, λ_{max}^{EtOH} 211 mμ (ε : 8 100) dinitro-3.5 benzoate F 64°.

La M. C. C. condensée avec l'acide cyanoacétique en présence d'acétate d'ammonium donne l'acide $C_8H_9O_2N$ (III; R = COOH) F 163° qui est décarboxylé en un mélange des nitriles α, β- et β, γ-insaturés [3]. Ce mélange est isomérisé par l'amidure de sodium dans le benzène en nitrile conjugué pur (III; R = H), $\acute{E}_{16}$ 91°, n_D^{21} 1,4960, λ_{max}^{EtOH} 230 mμ (ε : 14 600). L'hydrolyse donne l'acide (IV; R = OH). Par action de l'iodure de méthylmagnésium, on obtient la cétone $C_8H_{12}O$ (IV; R = CH_3), $\acute{E}_{17}$ 84°; n_D^{23} 1,4952, λ_{max}^{EtOH} 257 mμ (ε : 13 000); dinitro-2.4 phénylhydrazone F 148°, $\lambda_{max}^{CHCl_3}$ 392 mμ (ε : 25 000); semicarbazone F 152°, λ_{max}^{EtOH} 272 mμ (ε : 16 500). La cétone précédente est réduite par l'hydrure de lithium-aluminium en carbinol secondaire $C_8H_{14}O$ (V; R = H, R' = CH_3), $\acute{E}_{1,2}$ 53°, n_D^{21} 1,4745, λ_{max}^{EtOH} 213 mμ (ε : 4 400).

La M. C. C. réagit avec le bromoacétate d'éthyle en présence de zinc pour donner le β-hydroxyester correspondant $C_9H_{16}O_3$, $\acute{E}_{16}$ 103°, n_D^{22} 1,4436, qui est déshydraté par l'oxychlorure de phosphore dans la pyridine en ester α, β-insaturé $C_9H_{14}O_2$ (IV; R = OC_2H_5), $\acute{E}_{20}$ 96°, n_D^{20} 1,4800; l'hydrolyse donne l'acide (IV; R = OH). Cet ester ou la cétone (IV; R = CH_3) traités par de l'iodure de méthylmagnésium conduisent au carbinol tertiaire $C_9H_{16}O$ (V; R = R' = CH_3), $\acute{E}_{1,2}$ 46°, n_D^{19} 1,4741, λ_{max}^{EtOH} 213 mμ (ε : 6 000)

(I) $(RO)(R'O)C(CH_3)-CH<(CH_2)_2$: RO, R'O > C(CH₃)—CH—CH₂ (cyclopropane, C H₂)

(II) $(RO)_2CH-CH_2-C(CH_3)(OR)-CH-CH_2$ (cyclopropane, C H₂)

(III) $NC-C(R)=C(CH_3)-CH-CH_2$ (cyclopropane, C H₂)

(IV) $R-C(=O)-CH=C(CH_3)-CH-CH_2$ (cyclopropane, C H₂)

(V) $R-C(R')(OH)-CH=C(CH_3)-CH-CH_2$ (cyclopropane, C H₂)

(VI) $R-C(R')=CH-C(CH_3)=CH-CH_2-CH_2X$

(VII) $R-CH(R')-CH_2-C(CH_3)(OH)-CH-CH_2$ (cyclopropane, C H₂)

(VIII) $R-CH(R')-CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2-CH_2X$

Les carbinols primaire, secondaire et tertiaire (V), traités par l'acide bromhydrique donnent les bromures diéniques (VI; R = R' = H, X = Br), $\acute{E}_{18}$ 79°, n_D^{22} 1,5205; (VI; R = H, R' = CH_3, X = Br), $\acute{E}_{1,2}$ 58°, n_D^{22} 1,5193; (VI; R = R' = CH_3, X = Br), $\acute{E}_1$ 57°, n_D^{19} 1,5048.

Par action de l'acétate de potassium dans l'acide acétique, on obtient les acétates diéniques correspondants : (VI; R = R′ = H, X = OAc), $É_{18}$ 94°, n_D^{20} 1,4692, λ_{max}^{EtOH} 229 mμ (ε : 21 500); (VI; R = H, R′ = CH_3, X = OAc) $C_{10}H_{16}O_2$, $É_1$ 67°, n_D^{19} 1,4760, λ_{max}^{EtOH} 233 mμ (ε : 22 300); (VI; R = R′ = CH_3, X = OAc) $C_{11}H_{18}O_2$, $É_{1,3}$ 70°, n_D^{22} 1,4600, λ_{max}^{EtOH} 229 mμ (ε : 8 000).

La saponification donne finalement les diénols : (VI; R = R′ = H, X = OH), $É_{17}$ 90°, n_D^{21} 1,4929, λ_{max}^{EtOH} 230 mμ (ε : 20 000) dont la chromatographie de partage en phase vapeur montre la présence de deux constituants dans la proportion de 75 à 25 %, l'α-naphtyluréthanne, F 69-72° est identique à un échantillon obtenu d'une autre manière et de structure établie ([4]); (VI; R = H, R′ = CH_3, X = OH) $C_8H_{14}O$, $É_{1,2}$ 67°, n_D^{23} 1,4980, λ_{max}^{EtOH} 233 mμ (ε : 18 000), α-naphtyluréthanne F 113°, composé d'addition avec l'anhydride maléique $C_{12}H_{16}O_4$, F 170°; et (VI; R = R′ = CH_3, X = OH) $C_9H_{16}O$, $É_{1,2}$ 67°, n_D^{19} 1,4810, λ_{max}^{EtOH} 230 mμ (ε : 8 000), allophanate F 132°.

Le diénol (VI; R = H, R′ = CH_3, X = OH) est hydrogéné catalytiquement en méthyl-4 heptanol-1 ([5]) dont le spectre infrarouge et l'allophanate F 134° sont identiques à des échantillons obtenus de la manière suivante : L'alcool cyclopropanique (VII; R = H, R′ = CH_3) ([6]) a été transformé en chlorure, acétate et alcool β, γ-insaturés (VIII; R = H, R′ = CH_3). Une hydrogénation catalytique donne enfin le méthyl-4 heptanol-1.

Le diénol (VI; R = R′ = CH_3, X = OH) est hydrogéné catalytiquement en diméthyl-4.6 heptanol-1 $C_9H_{20}O$, $É_1$ 62°, n_D^{17} 1,4328 dont le spectre infrarouge et l'allophanate F 127° sont identiques à des échantillons obtenus de la manière suivante. L'alcool cyclopropanique (VII; R = R′ = CH_3) ([7]) a été transformé en bromure (VIII; R = R′ = CH_3, X = Br), $É_{17}$ 91°, n_D^{21} 1,4724 puis en acétate β, γ-insaturé (VIII; R = R′ = CH_3, X = OAc) $C_{11}H_{20}O_2$, $É_{1,2}$ 63°, n_D^{21} 1,4368. Par hydrogénation catalytique, on obtient l'acétoxy-1 diméthyl-4.6 heptane $C_{11}H_{22}O_2$, $É_{18}$ 98°, n_D^{21} 1,4212, puis par saponification le diméthyl-4.6 heptanol.

(*) Séance du 17 juillet 1961.

([1]) M. DELÉPINE et P. BONNET, *Comptes rendus*, 149, 1909, p. 39.

([2]) L'ester correspondant avait été obtenu par A. C. COPE, M. CHAMBERLAIN et E. M. HANCOCK (sous presse); voir *Organic Reactions*, IX, J. Wiley and Sons, Inc. New York, 1957, p. 279.

([3]) MING-CHIEN CHIANG, *J. Chinese Chem. Soc.*, 18, 1951, p. 65; *Chem. Abstr.*, 46, 1952, p. 4471.

([4]) M. JULIA, S. JULIA et B. STALLA-BOURDILLON, *Comptes rendus*, 253, 1961 (à paraître).

([5]) J. CASON, C. E. ADAMS, L. L. BENNETT Jr et U. D. REGISTER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 1764.

([6]) P. BRUYLANTS, *Bull. Soc. Chim. Belge*, 36, 1927, p. 153.

([7]) J. HENRY, *Bull. Soc. Chim. Belge*, 40, 1931, p. 647.

(*École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation des tétrahydropyrannylamides.* Note (*) de MM. **Charles Glacet** et **Guy Troude**, transmise par M. Marcel Delépine.

Les tétrahydropyrannylamides peuvent être obtenus par addition d'amides au Δ^2-dihydropyranne ou par amidolyse d'un α-aminotétrahydropyranne. Ces composés sont hydrolysables en ω-hydroxypentanal et amide ou sel d'ammonium. Ils sont suffisamment acides pour permettre un dosage alcalimétrique en milieu anhydre.

Nous avons précédemment obtenu les α-aminotétrahydropyrannes dérivés d'*amines peu basiques* par addition de ces amines au Δ^2-dihydropyranne ([1]), ([2]) ou par aminolyse d'un α-aminotétrahydropyranne ([3]). Il semblait donc possible d'utiliser ces deux techniques pour préparer les N-tétrahydropyrannylamides.

D'autres auteurs ([4]) ont pu condenser les imides ou les sulfamides et les éthers oxydes de vinyle, mais la réaction entre le benzamide et l'oxyde de butyle et de vinyle leur a fourni l'éthylidène dibenzamide. Nous avons pu obtenir facilement les tétrahydropyrannylamides à partir des amides non substitués à l'azote, soit par addition de ces amides ou dihydropyranne (*a*), soit par amidolyse d'un α-aminotétrahydropyranne (*b*); les conditions expérimentales sont très voisines de celles qui nous ont permis d'accéder par les mêmes méthodes aux α-aminotétrahydropyrannes.

(*a*) [dihydropyranne, O] $+ H_2N-CO-R \rightarrow$ [tétrahydropyranne, O]$-NH-CO-R$

(*b*) [tétrahydropyranne, O]$-N(CH_3)_2$ $+ H_2N-CO-R \rightarrow$ [tétrahydropyranne, O]$-NH-CO-R$ $+ HN(CH_3)_2$

La préparation des tétrahydropyrannylamides par addition (*a*) peut être réalisée par simple chauffage des réactifs en tube scellé ou en autoclave; la réaction n'est guère appréciable qu'au-dessus de 180° et les rendements restent faibles, car la proportion de résines augmente rapidement dès qu'on recherche un coefficient de transformation rentable.

Les acides catalysent nettement la réaction d'addition, probablement par l'intermédiaire d'un ion carbonium :

[dihydropyranne, O] $\xrightarrow{H^+}$ [pyranne, O]$^+$ $+ H_2N-CO-R \longrightarrow$ [pyranne, O]$-\overset{+}{N}H_2-CO-R \longrightarrow$ [pyranne, O]$-NH-CO-R+H^+$

Nous utilisons les réactifs en quantités équimoléculaires et environ 0,5 % en poids d'une solution d'acide phosphorique à 80 %; dans ces conditions la réaction débute à une température inférieure à 100°, elle peut être

réalisée sous réfrigérant ascendant, mais elle est plus lente car la température est limitée par le point d'ébullition du milieu. En fin de réaction on dissout le mélange par de l'alcool propylique contenant suffisamment de soude pour salifier l'acide phosphorique, transvase et distille. Le dihydropyranne non transformé s'élimine avec la tête de l'alcool propylique; il est dosé par chromatographie en phase vapeur.

Le rendement brut en tétrahydropyrannylacétamide ($R = CH_3$) plafonne à environ 55 %; le coefficient de transformation du dihydropyranne est alors de 78 à 82 %, soit un rendement de 72 % par rapport au dihydropyranne transformé et quantitatif par rapport à l'acétamide. Ce résultat est obtenu après 3 h de chauffage à 140° ou 6 h à 120° ou encore 42 h d'ébullition sous réfrigérant ascendant.

Le tétrahydropyrannylbutyramide ($R = C_3H_7$) a été isolé avec un rendement de 54 % pour un coefficient de transformation du dihydropyranne de 66 % après 40 h d'ébullition à la pression atmosphérique.

La méthode par amidolyse (*b*) fournit des rendements plus élevés. La réaction d'amidolyse d'un α-aminotétrahydropyranne est plus difficile que la réaction d'aminolyse; elle est pourtant terminée en moins de 8 h à 125°. En utilisant un excès de 15 % d'aminoépoxyde on transforme plus de 90 % de l'amide avec un rendement à peu près quantitatif.

N-*tétrahydropyrannylformamide*, $C_6H_{11}NO_2$ (méthode *b*). $É_1$ 108°; n_D^{20} 1,4850, d_4^{20} 1,118. R. M. 33,12 (calculé 32,96). N % 10,81 (calculé 10,84).

N-*tétrahydropyrannylacétamide*, $C_7H_{13}NO_2$ (méthodes *a* et *b*). $É_{0,7}$ 106°; F 88° (du toluène). N % 9,78 (calculé 9,78).

N-*tétrahydropyrannylbutyramide*, $C_9H_{17}NO_2$ (méthodes *a* et *b*). $É_{0,5}$ 111°5 F 50,5-51° (de l'oxyde de butyle). N % 8,19 (calculé 8,18).

Ces tétrahydropyrannylamides sont suffisamment acides pour permettre un dosage précis en milieu anhydre. Nous avons utilisé l'action de la potasse méthanolique sur une solution d'amide dans le diméthylformamide, le dosage étant suivi par potentiométrie. Le saut de potentiel au point équivalent n'atteint que quelques millivolts, mais il s'inscrit dans une partie à peu près rectiligne du diagramme ce qui permet de doser l'azote avec une précision supérieure au 1/300.

Le tétrahydropyrannylformamide (liquide) présente bien à 1520 et 1675 cm^{-1} les deux bandes infrarouges caractéristiques des amides monosubstitués.

Les N-tétrahydropyrannylamides sont thermiquement plus stables que les α-aminotétrahydropyrannes; le point de fusion d'un échantillon de tétrahydropyrannylacétamide n'est abaissé que de quelques degrés après 2,30 h de chauffage à 180°.

Ces amides sont hydrolysables en milieu acide. Le tétrahydropyrannylacétamide a été hydrolysé en solution hydroalcoolique N/5 chlorhydrique

au voisinage de l'ébullition et en présence de dinitro-2.4 phénylhydrazine. Après hydrolyse on a recueilli par filtration la dinitro-2.4 phénylhydrazone de l'ω-hydroxypentanal (87 %) et, par distillation, l'acétamide (74 %).

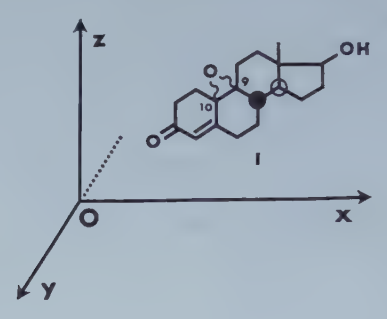
(*) Séance du 17 juillet 1961.

(1) C. Glacet, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 21, 1954, p. 579.
(2) C. Glacet et G. Bonnemaison, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 305.
(3) C. Glacet et D. Véron, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1347.
(4) J. Furukawa, A. Onishi et T. Tsuruta, *Kögyö Kagaku Zasshi*, 60, 1957, p. 170 à 174; d'après *Chem. Abs.*, 53, 1959, 6202 h.

(*Faculté des Sciences, Chimie générale et organique*, 103, *rue B.-Delespaul, Lille.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Problème de configuration d'un époxyde intermédiaire dans la synthèse totale de la testostérone.* Note de MM. **Claude Ayphassorho** et **Maurice Legrand**, présentée par M. Léon Velluz.

Au cours de la synthèse totale de la testostérone entreprise dans notre laboratoire [1] s'est posé le problème d'un terme intermédiaire (I) pour lequel subsistait une ambiguïté dans l'orientation de la fonction époxyde. L'étude par dichroïsme circulaire [2] n'a pas conduit, dans ce cas, à des résultats sûrs car les connaissances faisaient défaut sur le comportement d'un Δ^4-3-cétostéroïde en présence d'une substitution pontale 9-10. Nous avons donc cherché à résoudre ce problème par une étude radiocristallographique limitée.



Le produit (I) cristallise dans le méthanol sous forme non solvatée dans un système orthorhombique de paramètres $a = 14{,}35$ Å, $b = 7{,}26$ Å, $c = 14{,}81$ Å, dont le groupe spatial est $P\,2_1 2_1 2_1$. La maille élémentaire du cristal contient quatre molécules de (I).

D'après les modèles moléculaires construits, on voit aisément que c'est la projection suivant l'axe Oz de la figure 1 qui présente le plus de différence quand on passe de l'orientation α de l'époxyde à l'orientation β. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi d'étudier la projection du contenu de la maille élémentaire suivant l'axe cristallographique b, après avoir remarqué que le paramètre correspondant à cet axe se trouve être la largeur d'une molécule simple communément trouvée dans le groupe stéroïde [3]. Les molécules ont donc dans le cristal une orientation telle que l'axe Oz de la figure 1 est parallèle à l'axe b.

Le choix de cet axe de projection ne permet pas de déterminer avec précision la position individuelle des atomes constituant les molécules, mais l'étude ultérieure nous a montré qu'une telle projection évitait la superposition d'atomes provenant de molécules différentes contenues dans la maille élémentaire et donnait ainsi l'allure générale de la projection de la molécule. Ce résultat est suffisant pour définir l'orientation de l'époxyde (voir *fig.* 2 : projection Oz de l'époxyde α et *fig.* 3 : projection Oz de l'époxyde β). De plus, il autorise la limitation du pouvoir de résolution

à la distance entre les projections des molécules. D'autre part, le choix de l'axe *b* comme axe de projection, outre les avantages précités, conduit au minimum de pouvoir de résolution nécessaire. Dans ces conditions, on peut se limiter à l'étude des nœuds relativement voisins du centre du réseau réciproque.



Fig. 2. Fig. 3.

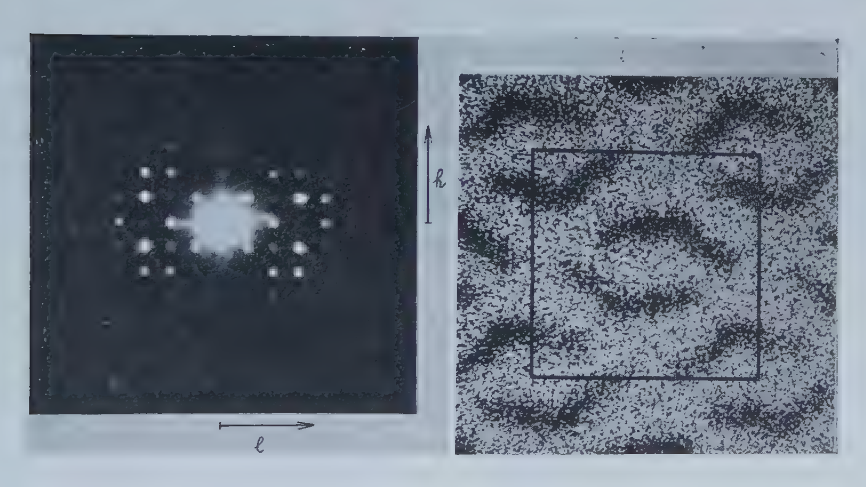


Fig. 4. Fig. 5.

Pratiquement, nous avons utilisé la méthode dite des essais et erreurs, en effectuant optiquement le calcul des modules des facteurs de structure par la méthode « de l'œil de mouche » (fly's eye) préconisée par Bunn ([4]) et par Lipson et Cochran ([5]). L'étude a été grandement simplifiée par le fait que, dans la structure à étudier, l'orientation seule de l'époxyde nous était inconnue.

OH

O

II

A l'égard des essais effectués successivement avec l'orientation α puis β (*fig.* 2 et 3), seule la configuration α du 9.10-époxyde (II) a conduit à un bon accord entre les modules des taches de diffraction X mesurés (tableau I) et le diagramme de diffraction optique (*fig.* 4) obtenu à partir de la photographie du « fly's eye » (*fig.* 5). Cette dernière provient de la répétition par les symétries cristallines de la projection de l'époxyde α représentée sur la figure 2.

TABLEAU I.

Valeurs de $|F_{hol}|$ *mesurées.*

h \ l	0	1	2	3	4	5	6
6	184,4	93,1	20,3	0	0	22,5	0
5	0	21,8	0	0	19,6	0	0
4	36,4	21,3	42,7	56,8	0	0	49,5
3	0	40,9	47,1	72,5	21,6	46,5	62,4
2	23,7	16,6	75,4	97,2	21,9	0	66,3
1	0	61,8	92,1	223,6	94,4	15,6	0
0	–	0	72	0	42,9	0	60,5

(1) L. VELLUZ, G. NOMINÉ et J. MATHIEU, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1084 (avec E. TOROMANOFF, D. BERTIN, J. TESSIER et A. PIERDET), *Z. angew. Chem.*, 72, 1960, p. 725.

(2) L. VELLUZ et M. LEGRAND, *Z. angew. Chem.*, 1961 (sous presse).

(3) J. D. BERNAL et D. CROWFOOT, *Z. Krist.*, 93 A, 1936, p. 464.

(4) C. W. BUNN, *Chemical crystallography*, Oxford University Press, 1958, p. 271.

(5) H. LIPSON et W. COCHRAN, *The determination of crystal structures*, Bell and Sons, Londres, 1957, p. 71.

(*Centre de Recherches Roussel-Uclaf, Paris*, 7e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du radical libre hydroxyle sur les bases puriques.* Note (*) de M. **Claude Nofre**, Mlle **Anne Lefier** et M. **André Cier**, transmise par M. Henri Hermann.

L'action du radical libre hydroxyle, engendré par un réactif de Fenton modifié, a été étudiée sur diverses bases puriques. Ces bases sont hydroxylées. L'attaque est préférentielle sur la position C_6 suivie secondairement de C_8; le sommet C_2 n'est pas atteint.

L'action biologique des radiations ionisantes est généralement attribuée à une modification de la structure de certaines molécules biochimiques fondamentales, soit par effet direct, dû à l'absorption de l'énergie du rayonnement par des « molécules-cibles », soit par effet indirect, à la suite de l'apparition dans le milieu de radicaux libres provenant de la radiolyse de l'eau environnante.

Il est actuellement admis que l'effet indirect joue un rôle prépondérant; le radical libre hydroxyle serait l'intermédiaire essentiel.

Mais il est toujours difficile, avec les radiations ionisantes, de faire la part entre les mécanismes direct et indirect. On conçoit dès lors l'intérêt théorique et pratique des études portant sur les modifications que subissent les substances biochimiques, en particulier les constituants des acides nucléiques, par action du radical libre hydroxyle engendré, non par radiolyse de l'eau, mais par des réactifs chimiques tel que le réactif de Fenton (peroxyde d'hydrogène-ion ferreux), bien connu comme système générateur du radical libre hydroxyle.

C'est cette technique que nous avons appliquée à diverses bases puriques : la purine, l'hypoxanthine (6-hydroxypurine), la xanthine (2.6-dihydroxypurine), l'adénine (6-aminopurine) et la 2-aminopurine; la guanine (2-amino-6-hydroxypurine), insoluble dans nos conditions expérimentales, n'a pas été étudiée.

Le réactif employé est un Fenton modifié, l'ion ferreux étant chélaté par du pyrophosphate de sodium, ce qui, tout en exaltant les propriétés catalytiques de l'ion ferreux, permet l'usage de ce réactif à des pH voisins de la neutralité ([1]), ([2]).

Le mode opératoire est le suivant : à une solution (80 ml) du dérivé purique (0,2 mmole) dans du tampon phosphate 0,067 M de pH 7,2, ajouter successivement une solution aqueuse (15 ml) d'un mélange équimoléculaire de pyrophosphate de sodium (0,4 mmole) et de sulfate ferreux (0,4 mmole), et une solution de peroxyde d'hydrogène (3,2 mmoles); compléter à 100 ml avec de l'eau distillée et maintenir deux heures, en flacon bouché, à 37°C.

Après réaction, la solution est passée sur une colonne (15 × 1,2 cm) de Dowex 50-X 8-H^+ (200-400 mesh). Les dérivés puriques, retenus par la résine (l'acide urique excepté), sont élués par une solution d'acide chlorhydrique 3 N. L'éluat, concentré sous vide, est fixé à nouveau sur une colonne (30 × 1,2 cm) de mêmes caractéristiques et déplacé par des solutions d'acide chlorhydrique de concentrations croissantes, allant de 0,05 à 1 N ou de 0,5 à 2 N, suivant l'affinité propre, pour la résine, des purines envisagées.

L'éluat, recueilli par fractions de 4,5 ml au moyen d'un collecteur automatique, est analysé par spectrophotométrie à 240, 260 et 280 mμ. Les fractions, présentant une absorption à ces longueurs d'onde ainsi qu'un maximum entre 215 et 320 mμ, sont analysées par chromatographie sur papier Whatman n° 1, en technique descendante monodimensionnelle avec deux types de solvant, soit un mélange d'isopropanol-acide chlorhydrique ($d = 1{,}19$)-eau (170 : 41 : 49), soit un tampon phosphate 0,067 M de pH 7.

Les bases puriques sont détectées sur les chromatogrammes par irradiation ultraviolette centrée sur 254 mμ. Le dérivé purique dont le R_f est alors déterminé, est élué du papier par l'eau distillée et son spectre d'absorption en ultraviolet à différents pH est établi [3], [4].

Les R_f dans les deux solvants et les diverses données spectrales sont suffisamment caractéristiques pour permettre l'identification du produit.

Nous avons obtenu ainsi les résultats suivants : la purine conduit à l'hypoxanthine et à la 8-hydroxypurine; l'hypoxanthine à la 6.8-dihydroxypurine, la xanthine à l'acide urique; l'adénine à la 8-hydroxyadénine et la 2-aminopurine à la guanine.

Les dérivés puriques sont très stables vis-à-vis du réactif de Fenton et le rendement de l'hydroxylation est toujours très faible (0,5 à 1 %). Il doit être noté aussi qu'à partir des dérivés aminés il n'a pu être constaté de désamination oxydative.

L'hydroxylation s'effectue donc préférentiellement sur le carbone 6 quand celui-ci n'est pas substitué (purine, 2-aminopurine); dans les autres cas, l'hydroxylation a lieu exclusivement sur la position 8. Ces résultats sont conformes à la distribution théorique des indices de valence libre qui prévoit un ordre de réactivité $C_6 > C_8 > C_2$ [5].

Il n'a pas été observé de scission du noyau imidazole avec le réactif de Fenton. Une telle dégradation, avec formation de dérivés formamidopyrimidiques, a bien été signalée [6] par action des radiations ionisantes sur les solutions aqueuses de bases puriques, mais en absence d'oxygène seulement. En présence d'oxygène, les produits de dégradation radiolytique de ces bases ne sont pas encore connus; si le processus de leur attaque

s'effectue par mécanisme indirect, il est probable que l'action des radiations ionisantes conduira dans ces conditions à des résultats identiques à ceux obtenus avec le réactif de Fenton.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) A. Cier et C. Nofre, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 1523.
(2) C. Nofre, A. Cier et A. Lefier, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 530.
(3) S. F. Mason, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 2071.
(4) L. F. Cavalieri et A. Bendich, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 2587.
(5) A. Pullman et B. Pullman, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 766.
(6) G. Hems, *Radiation Research*, 13, 1960, p. 777.

(*Laboratoire de Chimie du C.R.S.S.A.,
108, boulevard Pinel, Lyon, 3e.*)

MINÉRALOGIE. — *Préparation d'hydroxydes mixtes d'aluminium et de fer.* Note de Mlle **Simonne Caillère** et M. **Stéphane Hénin**, présentée par M. Jean Wyart.

Préparation des boehmites ferrifères par précipitation de solutions mixtes de chlorures d'aluminium et de fer dont les caractères cristallographiques sont ceux de la boehmite.

Nous avons montré, antérieurement, qu'il était possible d'obtenir des hématites alumineuses [1] par précipitation de solutions mixtes de Al^{3+} et de Fe^{3+}, puis vieillissement du précipité à l'étuve. Depuis, l'un de nous ayant pu mettre en évidence, dans des bauxites, l'existence de boehmites ferrifères [2], nous avons repris des recherches sur la préparation, à basse température, de corps mixtes aluminoferriques en nous attachant au cas des hydroxydes.

Il apparaît nettement que si l'on précipite simultanément le fer et l'aluminium, à pH 10 par l'ammoniaque, on obtient un produit amorphe ou mal cristallisé qui, par vieillissement à 80° pendant 8 jours, cristallise en boehmite. Les expériences ont porté sur des mélanges dont les proportions pondérales $100\,Fe_2O_3/Al_2O_3+Fe_2O_3$ ont varié de 2 à 15 %.

On constate que la couleur rouge des produits est d'autant plus foncée que la teneur en fer est plus élevée. Par ailleurs, l'examen à l'aide des rayons X montre que les hydroxydes mixtes, quoique plus ou moins bien cristallisés, ne présentent pas de phase cristalline étrangère. Il est curieux de remarquer que, contrairement à ce qu'on pouvait penser, l'introduction du fer en quantité notable dans le réseau de l'hydroxyde d'aluminium, améliore sa cristallinité sans modifier sensiblement ses paramètres. Cette dernière constatation rejoint, d'ailleurs, les observations faites lors de l'étude des hématites alumineuses [1] où nous avions également constaté que la substitution du fer à l'aluminium n'entraînait qu'une variation infime des paramètres cristallins.

Étant donné l'intérêt que présentent ces composés dans le milieu naturel, nous avons voulu apporter une preuve expérimentale aussi concluante que possible, de leur existence. Dans ce but, nous avons précipité, dans les mêmes conditions que précédemment, trois solutions : l'une de chlorure d'aluminium, l'autre de chlorure ferrique et une liqueur mixte contenant les deux cations.

Nous avons soumis, aux mêmes examens, ces échantillons : le n° 1 purement alumineux, le n° 3 uniquement ferrifère, le n° 2 mixte coprécipité ainsi qu'un mélange désigné n° 4, ayant la même composition que le mixte, et préparé avec les produits nos 1 et 3. La simple observation de la couleur montre, déjà de toute évidence, que le produit n° 2 coprécipité diffère

du n° 4 obtenu par mélange. En effet, alors que le premier présente une teinte orangé clair, le mélange est d'un rouge brique franc.

L'étude des diagrammes de rayons X confirme, sans ambiguïté, cette différence ainsi que le montrent les résultats groupés dans le tableau ci-dessous :

Échantillons n°	Identification par rayons X.
1 (Al_{3+})	Boehmite
3 (Fe_{3+})	Hématite + goethite
2 (Al_{3+}, Fe_{3+}) coprécipité	Boehmite
4 (Al_{3+}, Fe_{3+}) mélange	Boehmite + hématite + goethite

Le fait, que dans le mélange on distingue nettement les raies des différents constituants alors que celles-ci ne sont pas discernables sur le diagramme du produit coprécipité, permet de penser que le fer n'est pas individualisé sous forme d'hématite ou de goethite. Au contraire, la similitude parfaite des diagrammes obtenus avec les produits n°s 1 et 2 démontre que le fer est inclus dans le réseau d'une boehmite dont la formule doit s'écrire $(Al_{2-x}, Fe_x) O_3H_2O$.

Si, utilisant les mêmes solutions que précédemment, on opère la précipitation et le vieillissement à la température ordinaire on prépare, avec la solution de chlorure d'aluminium, la bayérite; avec la solution ferrique, la goethite et avec la liqueur contenant les deux cations un hydroxyde mixte, une bayérite ferrifère.

Ces expériences permettent donc d'affirmer qu'il peut se former à basse température toute une série d'oxydes et d'hydroxydes mixtes de fer et d'aluminium. Notons aussi que si la substitution limite de fer par l'aluminium dans une hématite de formule $(Fe_{2-x}, Al_x) O_3$ correspond environ à $x = 0{,}25$. Dans nos hydroxydes de synthèse la valeur de x est du même ordre mais elle peut être voisine de 1 dans les boehmites ferrifères de certaines bauxites de l'Hérault [2].

[1] S. Caillère, S. Hénin et L. Gatineau, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3677.
[2] S. Caillère et Th. Pobeguin, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 288.

(Laboratoire de Minéralogie du Muséum d'Histoire naturelle.)

GÉOLOGIE. — *Nature pétrographique des laves des Causses et du Bas-Languedoc.* Note (*) de Mme **Élisabeth Jérémine** et M. **Bernard Gèze**, présentée par M. Jean Wyart.

Au Sud de la montagne de l'Aubrac, le plus méridional des grands édifices volcaniques qui recouvrent les granites et formations métamorphiques du Massif Central, une multitude de petits pointements également volcaniques traversent indifféremment les terrains jurassiques tabulaires des Grands Causses, les terrains primaires plissés de l'extrémité orientale de la Montagne Noire, puis les chaînons pyrénéens secondaires et la plaine tertiaire ou quaternaire du Bas-Languedoc.

Une révision systématique a permis de reconnaître sur 150 km de long en direction Nord-Sud, et jusqu'à la Méditerranée, au moins 200 points de sortie, filons, necks, sills, laccolites et volcans « avortés », mais aussi cônes de type strombolien et coulées parfois assez importantes, dont les venues se sont succédées sans doute entre le Pliocène et le Quaternaire, notamment dans l'Escandorgue, le Lodévois et la région de la vallée de l'Hérault (1).

On serait enclin à penser que ces émissions constituent un prolongement naturel vers le Sud du massif volcanique de l'Aubrac. Mais les nettes différences des compositions minéralogiques et chimiques indiquent qu'il s'agit là d'une autre unité magmatique. En effet, les laves à déficit de silice, très répandues dans les Causses, sont inconnues dans l'Aubrac (2).

Les laves à faciès basaltique des Causses et du Bas-Languedoc appartiennent sans exception aux types mésocrates à premier paramètre C. I. P. W. III (basaltes, basanites) ou mélanocrates à premier paramètre (III) IV ou IV (ankaramites). Il n'existe ni des andésites, ni des téphrites. Le déficit de silice se manifeste soit dans les laves à pâte vitreuse (limburgites), soit dans les types à feldspathoïdes exprimés (basanites, basanitoïdes). Le feldspathoïde le plus fréquent est la néphéline, accompagnée ou non par de l'analcime et exceptionnellement par de la leucite (3).

Les minéraux essentiels constants sont : l'olivine (presque uniquement en phénocristaux), l'augite (presque uniquement en microlites), le plagioclase et des minéraux opaques (ilménite-magnétite); le plagioclase et le minéral opaque se trouvent seulement dans la pâte. L'amphibole se rencontre rarement comme constituant normal (par exemple à Montferrier, près de Montpellier), mais elle est plus fréquente dans les enclaves homoeogènes. Les minéraux accessoires sont l'apatite et le spinelle, quelques zéolites, très souvent la biotite et parfois un feldspath relativement acide.

Aucun des types de laves que nous avons distingués, et qui proviennent certainement d'un même magma, n'est localisé exclusivement dans une

région déterminée ou dans un appareil défini. Mais on observe des zones privilégiées où certaines variétés sont plus fréquentes.

Ainsi, dans toute la région des Grands Causses, depuis ceux de Sévérac et de Sauveterre, par les gorges du Tarn, jusqu'au Larzac, les ankaramites et les basanites prédominent, tandis que les basaltes sont plus rares. De même, les basaltes sont exceptionnels dans le Lodévois proprement dit, alors que les basanites, les ankaramites et les limburgites constituent les laves typiques.

Dans le chaînon de l'Escandorgue au sens large (de l'Est de Cornus, au Nord, jusqu'aux environs de Gabian, au Sud), les basaltes, les ankaramites, les laves à déficit de silice, peuvent se rencontrer ensemble, parfois même dans des coulées superposées provenant d'un seul point de sortie. Mais les basaltes sont riches en éléments colorés et renferment souvent de l'analcime.

C'est dans la zone de la vallée de l'Hérault, entre Péret et Agde, qu'on observe le mieux le passage progressif entre les laves à déficit de silice dans le Nord et les basaltes véritables dans le Sud. Nous trouvons des basanites à Péret, Aspiran, Valros et Saint-Thibéry, ainsi qu'une lave sans feldspath exprimé à Neffiès; les ankaramites de Fontès renferment encore de l'analcime et parfois de la néphéline; mais à Vias (Roque Haute) et au volcan d'Agde on a affaire à des basaltes le plus souvent largement cristallisés, sans traces d'analcime.

Les analyses des laves des Causses et du Bas-Languedoc permettent de dégager quelques caractères spécifiques : la somme des alcalins reste sensiblement constante (4 % environ), sauf dans les cas où la néphéline calculée ou réelle est accompagnée par la leucite (analyses 6 et 7); la soude prédomine sur la potasse; la richesse en titane et acide phosphorique est remarquable (bien que l'apatite ait été rarement reconnue au microscope).

En raison de la relative constance des alcalins, c'est à la chaux et à la magnésie, puis à la silice, qu'on doit les principales variations de composition. Or, les laves étudiées, contiennent souvent des enclaves de roches éruptives grenues, basiques ou ultrabasiques ou tout au moins des fragments des minéraux constituants de ces roches : gabbros francs ou transformés, lherzolites (analyse 8), péridotites, pyroxénolites, hornblendites, enfin, beaucoup plus rarement du quartz et de la calcite.

Il est donc permis de supposer que c'est dans ces enclaves, plus ou moins assimilées, que se trouve la source d'augmentation de la chaux et de la magnésie, tandis que la réaction avec le quartz pourrait maintenir l'équilibre ou provoquer la transformation de l'olivine en augite ou en hypersthène (couronnes autour des cristaux de quartz).

Dans cette hypothèse, l'ensemble des laves des Causses et du Bas-Languedoc proviendrait bien d'un même magma basaltique initial, mais qui aurait été le plus souvent modifié, au cours de sa mise en place, par l'assi-

milation plus ou moins poussée des enclaves des roches basiques ou ultrabasiques.

Voici les analyses de quelques-unes des roches étudiées :

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
SiO_2......	49,78	45,24	41,72	40,10	42,75	41,35	43,21	43,54
Al_2O_3.....	10,43	9,91	12,10	11,15	11,90	12,25	13,81	3,98
Fe_2O_3.....	6,48	3,42	7,69	7,40	7,80	9,25	5,78	4,57
FeO......	4,92	8,88	5,68	6,35	5,25	7,00	7,41	5,01
MnO.....	n. d.	n. d.	n. d.	0,23	0,25	0,24	n. d.	n. d.
MgO......	8,65	11,32	9,23	10,40	9,40	10,50	5,67	37,96
CaO......	10,06	11,34	12,58	13,05	11,30	11,00	11,96	4,44
Na_2O.....	3,19	3,08	2,15	3,20	4,05	3,05	4,39	0,37
K_2O......	1,29	1,23	1,66	0,60	1,25	2,50	1,96	0,09
TiO_2.....	3,81	3,89	4,00	1,60	2,80	2,10	3,98	–
P_2O_5.....	0,78	0,86	0,51	0,85	1,00	0,70	0,64	–
H_2O+....	0,87	1,19	2,02	2,50	1,50	0,25	1,00	0,16
H_2O-....	–	–	0,97	1,50	0,95	0,10	0,14	0,08
Cl........	n. d.	n. d.	n. d.	0,43	0,25	0,17	n. d.	n. d.
	100,26	100,36	100,31	99,74 (1)	100,59 (2)	100,53 (3)	99,95	100,31 (4)

1. Basalte à olivine et augite : Agde, III.5.2(3).4, Raoult ;
2. Basanite analcimique : Saint-Thibéry, III (IV)′ 6.2.(3) 4, Raoult ;
3. Basanite analcimique : Aspiran, III′.(5) 6.3′.(3) 4, Raoult ;
4. Ankaramite analcimique : Causse de Fontès, III (IV).6.3 (4) 5, C.N.R.S. ;
5. Basanite à analcime et néphéline : Valros, III.6.2(3).4′, C.N.R.S. ;
6. Basanite à leucite et néphéline : Saint-Vincent-Larzac, III′.6′.(2) 3.(3) 4, C.N.R.S. ;
7. Basanite à néphéline, leucite et analcime : Lodève, III.6(7).2.4, Raoult ;
8. Enclave de lherzolite : Montferrier, (IV) (V).1′.4.1.1 (2), Raoult.

(1) SO_3, 0,08 ; CO_2, 0,30 ; (2) SO_3, 0,14 ; (3) SO_3, 0,07 ; (4) Cr_2O_3, 0,11.

(*) Séance du 17 juillet 1961.

(1) B. GÈZE, *Bull. volcanologique*, 2e série, 17, 1955, p. 73-89.

(2) E. JÉRÉMINE, *C. R. Congrès Soc. Sav.*, 1926, p. 239-247.

(3) E. JÉRÉMINE, B. GÈZE et M. CHRISTOPHE-MICHEL-LÉVY, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 798.

ANATOMIE VÉGÉTALE. — *Au sujet de la racine tératologique d'une plantule d'*Impatiens scabrida *D. C.* Note (*) de Mlle **Janine Berthelot**, transmise par M. Roger Gautheret.

Dans cet échantillon, et à trois reprises successives, la naissance d'une radicelle ampute le cylindre central de la racine mère du xylème de l'un de ses convergents qui se trouve régénéré au-dessous du niveau tératologique.

Normalement, l'appareil souterrain des plantules de l'espèce *Impatiens scabrida* DC comporte une racine principale qui disparaît assez vite, un verticille de quatre radicelles au collet et des racines adventives, très tôt formées à la base de l'hypocotyle, comme en suppléance du pivot disparu. L'échantillon que nous présentons ici (*fig.* 1) possède une racine principale qui porte six radicelles d'âge et d'emplacement variés. Une seule des radicelles du collet est visible, les trois autres ayant été arrachées.

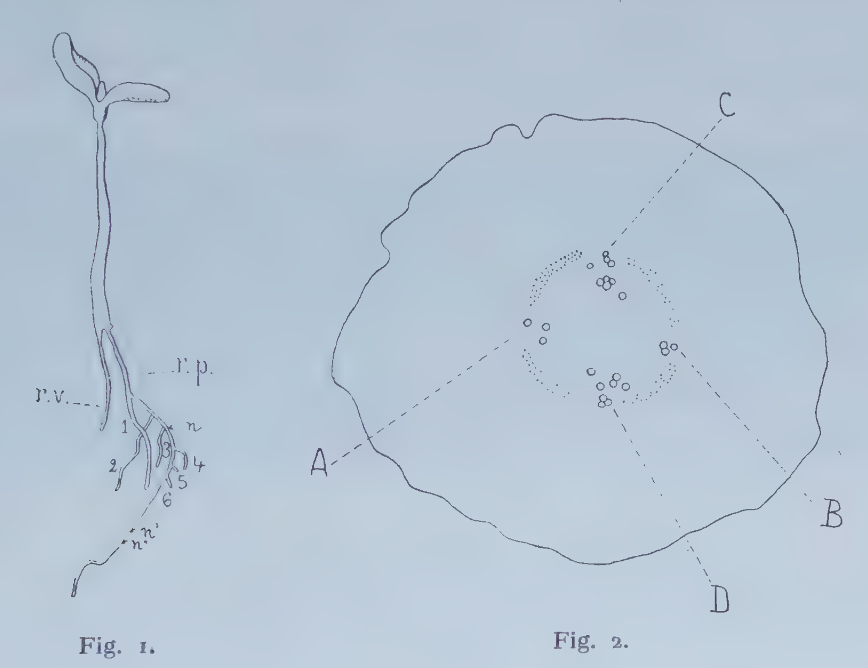


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Morphologie de la plantule.
r. p., racine principale; r. v., radicelle du verticille.
Fig. 2. — Coupe dans l'hypocotyle tétrarche.
A et B, convergents cotylédonaires; C et D, convergents intercotylédonaires.

L'anatomie de l'hypocotyle (*fig.* 2) est normale : quatre faisceaux vasculaires A, B, C et D, alternent avec quatre faisceaux criblés, et les deux convergents intercotylédonaires C et D sont plus accélérés que les deux convergents cotylédonaires A et B.

Dans la partie supérieure de la racine, également tétrarche, on rencontre successivement l'insertion endogène des radicelles 1 et 2. Chacune d'elles provoque, localement, l'augmentation classique du nombre des éléments lignifiés (éléments de raccord). Plus bas (niveau *n*), naît la radicelle 3 dans des conditions qui nous étonnent. Immédiatement au-dessus de l'axe de cette radicelle, qu'on pressent sur la photographie 1, la racine présente

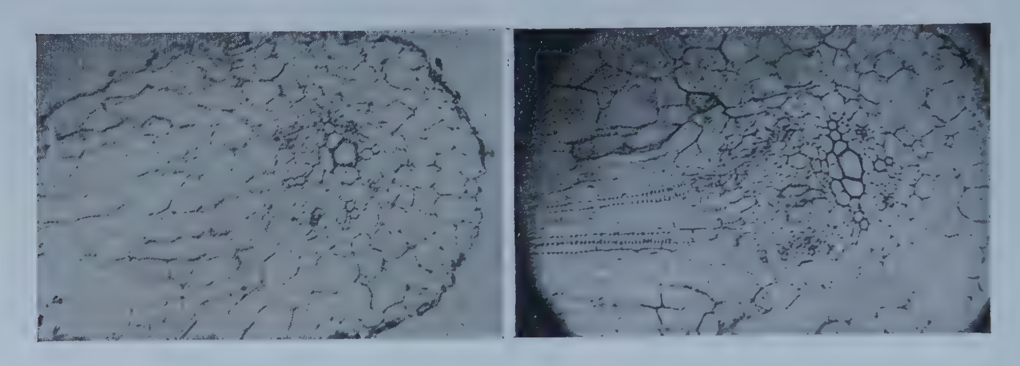


Photo 1. Photo 2.

Photographie 1. — Coupe transversale de la racine rencontrant tangentiellement la partie supérieure de la radicelle 3.
Photographie 2. — « Raccord indirect » tératologique de la radicelle 3.

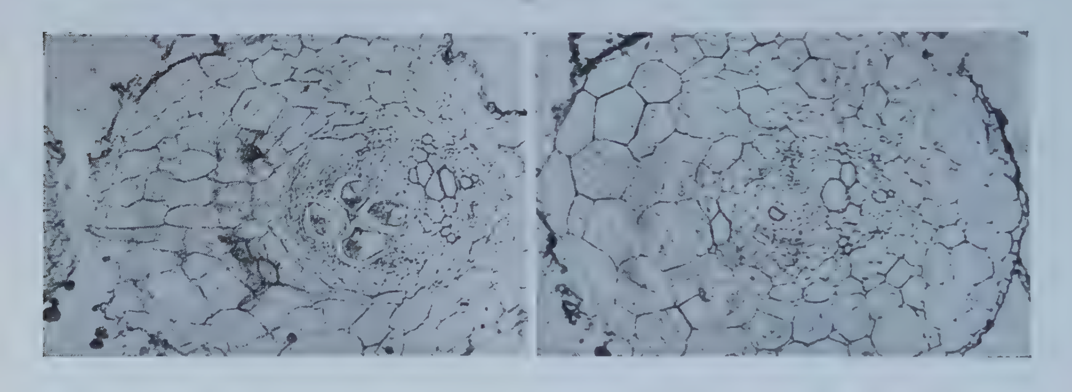


Photo 3. Photo 4.

Photographie 3. — Le convergent A manque. Quatre cellules hypertrophiées occupent sa place.
Photographie 4. — 200 μ sous l'axe d'insertion de la radicelle : parenchyme de comblement et infundibulum de l'une des quatre cellules hypertrophiées.

quatre convergents; elle est normale. La coupe longitudinale axiale de la radicelle que rencontre la coupe suivante (photographie 2) atteste l'existence de deux séries de vaisseaux jeunes, qui s'insèrent sur des éléments de raccord de la racine mère, présentant à ce stade très jeune ce que M. Fourcroy [1] a désigné comme « raccord indirect », ce qui est déjà étrangement anormal. Mais ce qui l'est davantage, c'est l'absence totale du xylème du convergent A qui, normalement, devait assurer le « raccord direct ».

La coupe suivante est tangente à la surface inférieure de la radicelle. Le faisceau vasculaire alterne A de la racine manque toujours (photo 3) et sa place hypertrophiée est occupée par quatre immenses cellules tout à fait inhabituelles. Une observation précise de la bande vasculaire diamétrale C-D révèle deux vaisseaux, en position superposée, symétriques par rapport à l'axe cotylédonaire A-B, qui ont dû assurer le raccord vasculaire indirect de la radicelle, en suppléance de la phase alterne A manquante. Notons que le faisceau criblé commun aux convergents A et D, normalement situé sur la droite de A, a disparu lui aussi. C'est ce que traduit la photographie 4. Comme cela arrive toujours dans une racine traumatisée, [Lopriore (²), M. Fourcroy (¹)], le premier rétablissement qui s'opère est un endoderme incurvé du côté déficitaire. Or, ici, nous ne décelons aucune trace de quelque traumatisme que ce soit.

Les trois radicelles suivantes 4, 5 et 6 naissent alors sur un cylindre central déformé et devenu tératologiquement triarche. Elles ne perturbent autrement la structure de la racine mère, qu'en provoquant l'apparition des éléments vasculaires de raccord.

Progressivement, le méristème apical reprend d'ailleurs son fonctionnement normal et permet le retour à une stèle tétrarche par le processus bien connu et commun à la reconstitution des racines après un traumatisme, [M. Fourcroy (¹)] et au passage de la bande vasculaire diamétrale d'insertion des radicelles à leur état polyarche [L. Ricard (³)].

Mais cette racine, redevenue tétrarche, est semblablement bouleversée plus bas quand, l'une après l'autre, aux niveaux n' et n'', deux radicelles, 7 et 8, encore incluses dans les tissus de la racine mère, naissent dans des conditions comparables à celles de la radicelle 3. Elles s'insèrent cette fois en face des convergents C et D dont les phases vasculaires disparaissent et sont remplacées l'une et l'autre par d'immenses cellules. La racine devient alors diarche. Seuls restent les faisceaux A' et B. Cette structure binaire est d'ailleurs transitoire, la racine redevient tétrarche par le processus classique.

Étant donné qu'aucune trace de lésion n'est décelable, à aucun niveau, nous sommes amenée à penser que momentanément, mais à des reprises successives, « quelque chose » s'est opposé à l'activité mitotique normale de l'apex radiculaire. Ce pourrait être un microorganisme. A notre connaissance, semblable observation n'avait encore jamais été faite.

(*) Séance du 17 juillet 1961.

(¹) M. Fourcroy, *Influence de divers traumatismes sur la structure des organes végétaux à évolution vasculaire complète* (*Thèse*, Paris, 1937); *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 10e série, 20, 1938.

(²) G. Lopriore, *Nova Acta Ac. Leop. Carol*, 66, n° 3, 1896, p. 211-286.

(³) L. Ricard, *Comptes rendus*, 193, 1931, p. 874.

(Laboratoire de Botanique, S. P. C. N.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur les galactosides des graines dans le genre* Plantago *L.* Note de MM. **Robert Bourdu** et **Robert Gorenflot**, présentée par M. Raoul Combes.

Si les graines des espèces étudiées appartenant à 11 sections du genre *Plantago* contiennent du plantéose, le stachyose se rencontre seulement chez *P. altissima* L., *P. lagopus* L., *P. lanceolata* L. (sect. *Arnoglossum* Dcne.) et *P. Bellardi* All. (sect. *Hymenopsyllium* Pilger). Les données biochimiques peuvent être considérées avec profit dans la taxonomie du genre *Plantago*.

Après avoir utilisé les critères fournis par la Morphologie, la Caryologie et la Cytogénétique, nous recherchons dans quelle mesure la Biochimie apporterait des renseignements complémentaires permettant de préciser la taxonomie du genre *Plantago*.

Le plantéose [α-D-galactopyranosyl (1 → 6)-β-D-fructofuranosyl (2 → 1)-α-D-glucopyranoside] a été découvert par N. Wattiez et M. Hans [1] dans les graines de *P. major* L. et de *P. ovata* Forsk., sa structure établie par D. French et coll. [2] et une technique de préparation à partir des graines de *P. Psyllium* L. décrite par H. Herissey [3].

Il est important de savoir si le plantéose se rencontre dans d'autres espèces. En outre, plusieurs galactosides pourraient être contenus dans les graines de certains plantains. Un inventaire de ces substances dans le genre *Plantago* doit être fait, l'une d'entre elles pouvant caractériser un groupe d'espèces correspondant ou non aux sections créées par les systématiciens d'après les seuls caractères morphologiques.

1. *Le matériel.* — Onze sections parmi les dix-huit que distingue R. Pilger [4] dans le sous-genre *Euplantago* Harms et l'unique section du sous-genre *Psyllium* (Juss.) Harms fournissent les espèces étudiées :

Sous-genre Euplantago Harms :

Sect. 1. Polyneuron Dcne. : *P. major* L. ssp. *eumajor* Pilger; *P. major* ssp. *pleiosperma* Pilger.

Sect. 2. Paleopsyllium Pilger : *P. cornuti* Gouan.

Sect. 7. Coronopus DC. : *P. alpina* L.; *P. coronopus* L. ssp. *eucoronopus* Pilger; *P. crassifolia* Forsk.; *P. holosteum* Scop.; *P. macrorhiza* Poir. ssp. *eumacrorhiza* Pilger; *P. maritima* L. var. *communis* Williams, *P. maritima* var. *salsa* (Pallas) Pilger, *P. maritima* var. *serpentina* (All.) Pilger, *P. serraria* L.

Sect. 9. Novorbis Dcne. : *P. candollei* Rap.

Sect. 11. Lamprosantha Dcne. : *P. media* L.

Sect. 13. Oreades Dcne. : *P. atrata* Hoppe ssp. *saxatilis* (M. B.) Pilger.

Sect. 14. Gentianoides Pilger : *P. gentianoides* Sibth. et Smith.

Sect. 15. Bauphula Dcne. : *P. amplexicaulis* Cav.

Sect. 16. ARNOGLOSSUM Dcne. : *P. altissima* L.; *P. lagopus* L.; *P. lanceolata* L.

Sect. 17. LEUCOPSYLLIUM Dcne. : *P. aristata* Michx.

Sect. 18. HYMENOPSYLLIUM Pilger : *P. Bellardi* All.

Sous-genre PSYLLIUM (Juss.) Harms :

Sect. 19. PSYLLIUM (Juss.) Harms : *P. arborescens* Poir.; *P. cynops* L.; *P. indica* L.; *P. Psyllium* L.; *P. Webbii* Barnéoud.

Les échantillons ont été déterminés à l'aide de la monographie de R. Pilger ([4]). Dans certains cas, pour une même espèce, des essais sont effectués sur des lots d'individus de provenances diverses. Les résultats consignés se rapportent à 40 essais.

2. *Techniques.* — Les graines broyées ont été épuisées par l'alcool éthylique (70°) bouillant. Les extraits purifiés furent analysés par chromatographie sur papier en développant avec le mélange constitué de *n*-butanol (3), de pyridine (2) et d'eau (1,5) qui sépare de façon satisfaisante le plantéose du raffinose en 24 h. Le fractionnement des glucides a été fait par élution de bandes de chromatogrammes découpées entre zones témoins révélées par l'urée chlorhydrique. Le plantéose témoin a été préparé suivant la technique de Herissey (*loc. cit.*). La nature des glucides sur laquelle la chromatographie nous donne une indication a été confirmée par les pouvoirs rotatoires spécifiques et, avec plus de précision, par les hydrolyses acides et enzymatiques (β-fructosidase de levure). Les hydrolyses par les acides dilués ont été effectuées dans les deux conditions suivantes : 1° H_2SO_4, N à 100° pendant 1 h (hydrolyse forte); 2° H_2SO_4, 0,1 N à 100° pendant 20 mn (hydrolyse faible).

3. *Résultats.* — Les graines de toutes les espèces ou variétés analysées renferment du plantéose. Certaines espèces (*P. altissima*, *P. lanceolata*, *P. lagopus*, *P. Bellardi*) possèdent un deuxième galactoside dont le déplacement chromatographique est identique à celui du stachyose. Le pouvoir rotatoire ($+ 140° < [\alpha]_D < + 150°$), les hydrolyses acides et enzymatiques confirment cette identité. Ainsi, l'hydrolyse forte libère un mélange de glucose (1/4), fructose (1/4), et galactose (1/2). L'hydrolyse faible libère du fructose et un corps qui se déplace sur les chromatogrammes comme le manninotriose. On obtient le même résultat après une hydrolyse par la β-fructosidase.

Parallèlement, les nombres chromosomiques des espèces renfermant du stachyose ont été déterminés sur des méristèmes radiculaires. Ils sont conformes à ceux déjà signalés par de nombreux auteurs.

4. *Conclusions.* — A. On sait ([5]) ([6]), que les graines des plantains renferment une α-galactosidase capable, *in vitro*, d'assurer la synthèse du raffinose et du plantéose. Or, il ne nous semble pas que le raffinose existe dans les graines analysées, tout au moins en quantités comparables au plantéose. De plus, le polymère tétrasaccharide du plantéose, constitué

d'une molécule supplémentaire de galactose fixée à l'extrémité galactose par une liaison (1 → 6) est connu. Il a été nommé « sésamose » par S. Hatanaka [7] qui l'a rencontré dans les graines de *Sesamum indicum* L. Or, si ce glucide existe dans les graines des plantains, il s'y trouve en très faible quantité; il ne nous a pas été possible de l'y déceler. Ainsi, dans certaines espèces, on se trouve en présence d'un mélange galactosidique essentiellement constitué d'un trisaccharide et d'un tétrasaccharide (plantéose, stachyose) qui n'ont pas de parenté structurale.

B. Si la présence de plantéose dans les graines de plantains variés n'a qu'un intérêt très restreint au point de vue taxonomique, puisque ce galactoside semble se rencontrer chez toutes les espèces, il n'en est pas de même de la présence de stachyose chez *P. altissima*, *P. lagopus*, *P. lanceolata* et *P. Bellardi*. Les trois premières espèces sont vivaces et appartiennent à une même section bien caractérisée morphologiquement par la soudure des sépales antérieurs, la section *Arnoglossum* Dcne. Quant à *P. Bellardi*, en se basant sur des caractères morphologiques, Pilger a été amené à retirer cette espèce annuelle de la section *Leucopsyllium* Dcne. (jusqu'à présent sans stachyose) et à la placer dans la section *Hymenopsyllium* Pilger. De nouvelles recherches concernant les autres espèces de ces deux sections vont être entreprises afin de voir si l'absence de stachyose dans le premier cas, sa présence dans le second viennent appuyer nos résultats et les conceptions de Pilger.

Enfin, il faut remarquer que les espèces du sous-genre *Psyllium*, bien que très différentes de celles du sous-genre *Euplantago*, ne se distinguent pas de la plupart de ces dernières quant au plantéose (présent) et au stachyose (absent).

Ces premiers résultats montrent que les données biochimiques peuvent être considérées avec profit dans la taxonomie du genre *Plantago*.

(1) N. Wattiez et M. Hans, *Bull. Acad. Roy. Med. Belg.*, 8, 1943, p. 386-396.
(2) D. French, G. M. Wild, B. Young et W. J. James, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 709-712.
(3) H. Hérissey, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 39, nº 12, 1957, p. 1553-1555.
(4) R. Pilger, *Plantaginaceæ* in A. Engler et Diels, *D. Pflanzenreich*, 4, 1937, 466 pages.
(5) J. E. Courtois, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 42, nº 12, 1960, p. 1451-1466.
(6) J. E. Courtois, F. Petek et To-Dong, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 42, nºs 7-8, 1960, p. 698-699.
(7) S. Hatanaka, *Archiv. Biochem. Biophys.*, 82, 1959, p. 188-194.

(Laboratoire de Physiologie végétale,
Laboratoire de Biologie végétale S. P. C. N.,
Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Dégradation oxydative de l'acide β-indolylacétique.* Note de M. **Paul-Émile Pilet**, présentée par M. Raoul Combes.

En mettant en évidence la destruction, par voie enzymatique, de l'acide β-indolylacétique (ABIA), les premiers chercheurs insistèrent sur le caractère oxydasique de ces enzymes [1]. Certains travaux, pourtant, semblèrent démontrer que l'ABIA pouvait être dégradé par simple oxydation sans qu'interviennent nécessairement des oxydases déterminées [2]. L'existence des enzymes qui assurent la destruction de l'ABIA est pourtant indéniable, elle peut être démontrée de plusieurs façons :

1° par l'existence de véritables gradients enzymatiques [3];

2° par la différence d'activité d'extraits provenant de tissus jeunes et de tissus âgés [4].

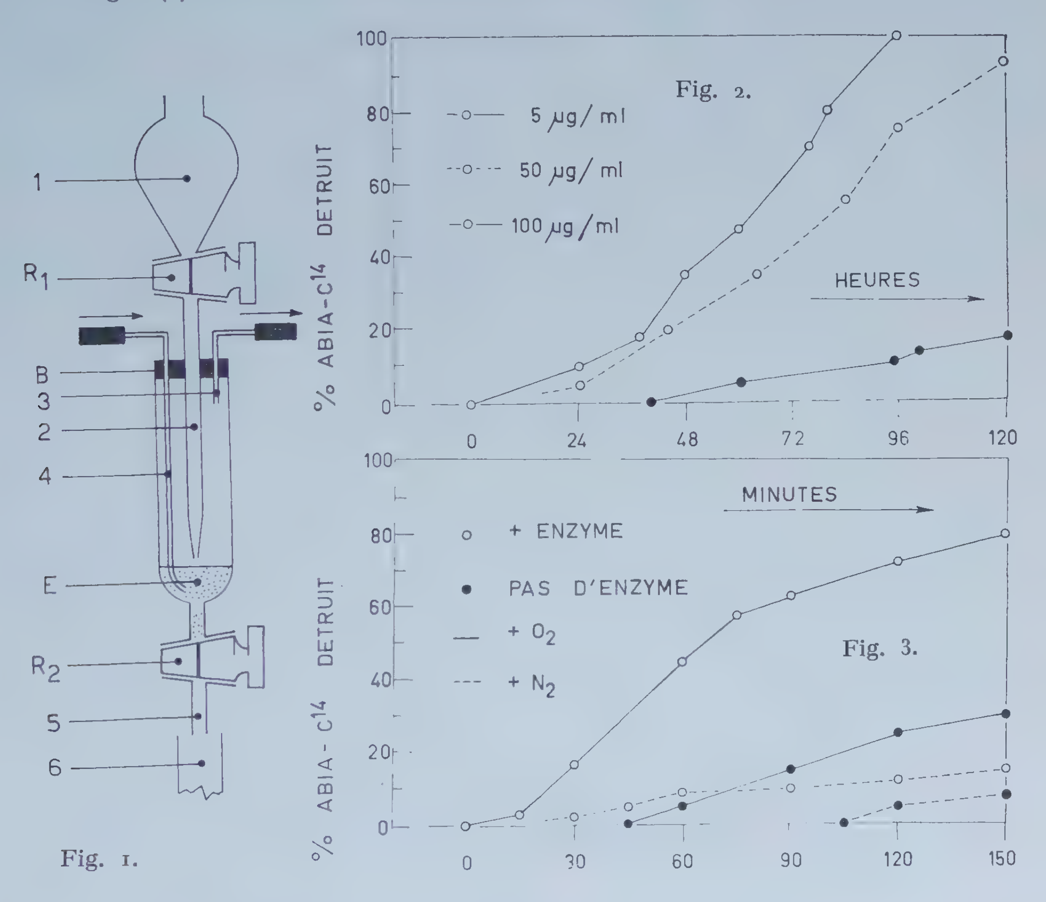


Fig. 1.

Dans les deux cas, la technique de préparation des extraits reste la même et il est évident que si des différences sont observées c'est précisément parce que l'extrait contient un système actif et responsable de la destruction de l'ABIA.

Comme nous avons utilisé de l'ABIA marqué ([5]) par du ^{14}C dans son noyau (position α du cycle), nous avons pu mettre au point une méthode d'analyse radiochromatographique ([6]) qui nous a permis d'étudier, avec une relative facilité, les produits résultant du catabolisme auxinique ([7]).

L'instrument suivant (*fig.* 1) nous a permis de réaliser les expériences dont il est fait mention dans cette Note. De l'ABIA ([1]) passe dans l'extrait (E) au travers de R_1. De l'oxygène ou de l'azote diffusent dans le milieu (4 et 3). Le mélange est récolté (en manœuvrant R_2) dans 6.

Dans une première série d'essais (obscurité, 26°C), nous avons déterminé la destruction de l'ABIA (à différentes concentrations) sans extrait enzymatique actif. Les résultats (*fig.* 2) indiquent que *spontanément*, en solution aqueuse, l'ABIA s'inactive progressivement et ceci d'autant plus que la concentration initiale est plus faible.

Comme des résultats semblables ont été obtenus dans notre laboratoire ([8]) avec de l'ABIA non marqué, cette dégradation ne saurait être uniquement attribuée à des effets de radiolyse.

Dans une seconde série d'essais, nous avons déterminé, pour une solution contenant 10 μg d'ABIA par millilitre, la destruction de ce composé en présence ou non d'enzyme, dans un milieu contenant ou non (azote) de l'oxygène. L'extrait est préparé selon notre technique ([9]) à partir de tissus de racines du *Lens* (50 mg tissus lyophilisés pour 2 ml de solution active. Les résultats (*fig.* 3) montrent que :

1° la destruction de l'ABIA est particulièrement forte en présence d'oxygène et d'enzyme;

2° sans enzyme, l'inactivation est plus faible et surtout s'il n'y a pas d'oxygène dans le milieu;

3° en présence d'enzyme, mais sans oxygène, la décomposition de l'ABIA reste pratiquement négligeable.

([1]) P. LARSEN, *Ann. Rev. Plant. Physiol.*, 2, 1951, p. 169; S. A. GORDON, *Ann. Rev Plant. Physiol.*, 5, 1954, p. 341; P. M. RAY, *Ann. Rev. Plant. Physiol.*, 9, 1958, p. 81; P. E. PILET, *Bull. Soc. franç. Physiol. vég.*, 6, 1960, p. 119; P. E. PILET, *Les phytohormones de croissance*, Masson, Paris, 1961, p. 301-356.

([2]) T. A. STEEVES, G. MOREL et R. H. WETMORE, *Amer. J. Bot.*, 40, 1953, p. 543; W. R. BRIGGS, T. A. STEEVES, I. M. SUSSEX et R. H. WETMORE, *Plant. Physiol.*, 30, 1955, p. 148.

([3]) P. E. PILET, *Experientia*, 13, 1957, p. 35; P. E. PILET, *Physiol. Plant.*, 10, 1957, p. 708; P. E. PILET et A. W. GALSTON, *Physiol. Plant.*, 8, 1955, p. 888.

([4]) P. E. PILET, *Bull. Soc. vaud. Sc. nat.*, 66, 1957, p. 473; P. E. PILET, *Plant growth regulation, Fourth intern. Conf.* The Iowa State Univ. press. Ames, 1961, p. 167.

([5]) L. PICHAT, M. AUDINOT et J. MOUNET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 21, 1954, p. 85.

([6]) P. E. PILET et P. LERCH, *Mém. Soc. vaud. Sc. nat.*, 12, 1960, p. 213; P. E. PILET, *Rev. gén. Bot.*, 67, 1960, p. 298.

([7]) P. E. PILET, *Physiol. Plant.*, 13, 1960, p. 766; *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3634.

([8]) M. ATHANASIADES-MERCANTON, *Thèse*, Lausanne (sous presse); P. A. SIEGENTHALER, *Thèse*, Lausanne (sous presse).

([9]) P. E. PILET et G. COLLET, *Physiol. Plantarum* (sous presse).

(*Laboratoire de Physiologie végétale de l'Université de Lausanne.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude chromatographique du contenu phénolique des prothalles de Filicinées.* Note (*) de Mme **Suzanne Laurent**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Le contenu phénolique des prothalles de Filicinées comprend : un tanin essentiellement catéchique auquel sont associés des leucoanthocyanes et des groupements galloylés; de l'acide caféique, des acides chlorogéniques et, probablement, un acide coumarylquinique et de la rutine.

Depuis plusieurs années déjà, nous poursuivons l'étude des variations du contenu phénolique des cellules prothalliennes en fonction de diverses conditions de culture. Il était intéressant d'en préciser la constitution. Une première étude ([7]), faisant appel aux réactions spécifiques des tanins et à leurs caractères de solubilité, a permis de mettre en évidence : *a.* un tanin condensé de nature catéchique, qui constitue la partie essentielle des substances dosées; *b.* des traces de composés galliques aux réactions si faibles que leur existence restait douteuse; *c.* l'absence de tanin ellagique. La chromatographie sur papier a permis de préciser les notions précédentes.

A. Méthode. — 1. *Préparation des extraits tanniques* (Méthode de Bradfield et Penney) ([2]). — Après extraction par l'eau à 100° à l'autoclave, le contenu phénolique est précipité par l'acétate de plomb (solution saturée); le précipité lavé, mis en suspension dans le méthanol, est traité par l'hydrogène sulfuré; le plomb précipite sous forme de sulfure et les composés phénoliques restent en solution méthanolique. Celle-ci est concentrée jusqu'à formation d'un léger précipité — redissous dans quelques gouttes de méthanol — et chromatographiée. Dans certains cas, la solution d'extraction a été traitée plusieurs fois par l'acétate d'éthyle qui permet de séparer les tanins condensés des autres substances phénoliques. L'extrait à l'acétate est alors concentré. Comme la solution aqueuse résiduelle, il sera chromatographié.

2. *Technique chromatographique.* — *a.* Papier Whatman n° 1.

b. Solvants : Le système, préconisé par Roberts, Cartwright et Oldschool, a été généralement utilisé; (1) butanol-acide acétique-eau (4-1-2,2); (2) acide acétique à 2 %.

Pour préciser la nature de certains corps, des chromatogrammes ont été réalisés également avec : acide acétique-acide chlorhydrique-eau (30-3-1) ou solvant de Forestal (Bate-Smith) ([1]); eau seule (Cartwright et Roberts) ([3]).

Les chromatogrammes ont été équilibrés pendant 24 h.

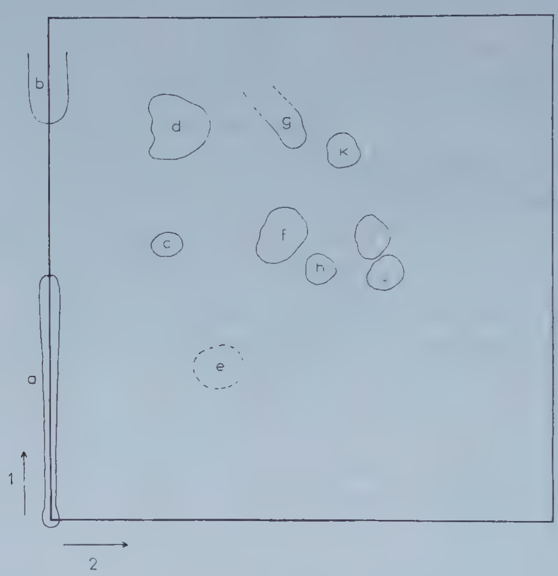
c. Observation des chromatogrammes :

α. Examen en lumière ultraviolette, soit direct, soit précédé de l'exposition aux vapeurs d'ammoniaque;

β. Révélation des chomatogrammes par :

— des réactifs généraux des composés phénoliques : benzidine diazotée : colorations brunes (Lison) ([8]); chlorure ferrique + ferricyanure de potassium : colorations bleues (Hathway) ([6]);

— des réactifs des flavanols : vanilline chrlorhydrique : colorations roses avec les corps à groupements phloroglucinol (catéchines, leucoanthocyanes (Bate-Smith) ([1]); diméthylaminobenzaldéhyde + acide sulfurique ou réactif de Joachimovitz : colorations rouges avec les catéchines (Gstirner et Bopp) ([5]);



— des réactifs des composés galliques : éthylène-diamine, cyanure de potassium : les deux réactifs donnent des colorations roses ou orangées avec les dérivés galloylés (Cartwright et Roberts) ([3]);

— des réactifs de l'acide caféique : chlorure d'aluminium puis exposition aux vapeurs d'ammoniaque : coloration bleue en ultra-violet; acide phosphotungstique + potasse alcoolique : coloration jaune léger passant au jaune vif en ultraviolet; permanganate de potassium : virage au jaune en lumière ordinaire (Dietermann, Yang, Nakagawa, Wender) ([4]);

— un réactif des acides chlorogéniques : nitrite de sodium + acide acétique + soude normale : colorations rouge cerise avec les acides chlorogéniques, divers autres esters caféiques et certains *o*-dihydroxyphénols (Roberts et Wood) ([10]).

d. Contrôle de l'identité des spots : Un certain nombre de substances témoins ont été utilisées : *d*-catéchine, *l*-épicatéchine, acide gallique, acides caféique et chlorogénique, rutine, qui, ajoutés à certains extraits, ont permis d'y vérifier la présence de la substance recherchée.

B. Résultats. — Ils ont été résumés dans le chromatogramme-type de l'extrait brut qui indique les positions relatives des diverses taches (n'y figurent que les taches phénoliques, colorées par la benzidine).

Ont pu être identifiés :

— *le tanin condensé* représenté par la traînée *a* dans le solvant 1 et migrant à peine dans le solvant 2, qui offre à la fois les réactions des catéchines et des leucoanthocyanes. Une coloration orangée à l'éthylène-diamine révèle aussi la présence de groupements galloylés. Non soluble dans l'acétate d'éthyle, il ne se retrouve pas sur les chromatogrammes d'extraits à l'acétate;

— *l'acide caféique*, représenté par la tache *d*, qui en fournit les diverses réactions. Son identité a pu être confirmée par comparaison avec l'acide caféique témoin : même aspect des taches, similitude des R_f dans le solvant de Forestal et l'eau (tache *d* : 0,74-0,25; acide caféique : 0,78-0,24);

— *quatre acides chlorogéniques :* les taches *f*, *h*, *i*, *j*, reconnues grâce à leur disposition caractéristique, leurs R_f voisins de ceux que fournissent Roberts, Cartwright et Oldschool, leurs caractères de fluorescence. Confirmation en a été fournie par le réactif au nitrite de sodium (coloration rouge cerise), et l'emploi d'acide chlorogénique témoin.

L'identité des taches *c*, *g*, *k*, faute de réactions spécifiques, est moins certaine. — La tache *c* présente les R_f et l'aspect en ultraviolet de la *rutine* (quercétine-3-rhamnoglucoside). Ces critères sont vérifiés par l'emploi de rutine témoin. — La tache *g* possède les mêmes caractères de fluorescence que l'acide caféique. Seul le R_f dans le solvant 2 est différent. Il semble qu'il s'agisse d'un corps très voisin.

— La tache *k*, de fluorescence violette stable en présence d'ammoniaque, occupe une position correspondant à un *acide coumarylquinique*. Le produit pur n'a pas été trouvé dans le commerce.

La tache *e*, non fluorescente et de nature catéchique, n'a pu être identifiée. Cependant, le fait que le solvant 2 seul le sépare du tanin catéchique suggère qu'il s'agit sans doute d'un produit d'hydrolyse de ce dernier par l'acide acétique du solvant. Cette tache a été signalée par Roberts, Cartwright et Oldschool [9] qui en ont noté les caractéristiques mais ne l'ont pas identifiée.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) E. C. Bate-Smith, *Sc. Proc. roy. Dublin Soc.*, 27, n° 6, 1956, p. 165.
(2) A. E. Bradfield et M. Penney, *J. Soc. chem. Ind.*, 63, 1944, p. 300.
(3) R. A. Cartwright et E. A. H. Roberts, *J. Sc. Food and Agric.*, 5, 1954, p. 593.
(4) L. J. Dietermann, C. H. Yang, Y. Nakagawa et S. H. Wender, *J. org. Chem.*, 24, n° 8, 1959, p. 1134.
(5) F. Gstirner et A. Bopp, *Arch. Pharm. Dtsch.*, 290, n° 7, 1957, p. 330.
(6) D. E. Hathway, *Biochem. J.*, 70, n° 1, 1958, p. 34.
(7) S. Laurent, *Rev. gén. Bot.*, 68, 1961, p. 417.
(8) L. Lison, *Histochimie et cytochimie animales*, Gauthier-Villars, Paris, 1953, p. 416.
(9) E. A. H. Roberts, R. A. Cartwright et M. Oldschool, *J. Sc. Food and Agric.*, 8, n° 2, 1957, p. 72.
(10) E. A. H. Roberts et D. J. Wood, *Biochem. J.*, G. B., 53, n° 2, 1953, p. 332.

(Laboratoire de Biologie végétale n° 5, Sorbonne.)

PHYTOPATHOLOGIE. — *Confirmation de la nature virale du court-noué de la vigne par des essais de thermothérapie sur des cultures* in vitro. Note (*) de

Mme **Rose Galzy**, transmise par M. Louis Emberger.

Des pousses de *Vitis rupestris* Scheele var. *rupestris* du Lot, court-nouées, cultivées *in vitro* pendant 90 jours à 35° ne présentent plus les symptômes de la maladie, en particulier les déformations foliaires; ramenées à 20°, elles se comportent depuis cinq mois comme les témoins sains. Ce résultat confirme l'opinion émise par Branas, dès 1948, concernant la nature virale du court-noué.

On sait que le court-noué de la vigne est une maladie qui tend à se répandre dans les diverses régions viticoles. A l'heure actuelle, certains cépages sont entièrement court-noués.

La nature des symptômes les plus apparents (1) (mosaïque, panachure, double-nœuds, fasciations, déformations foliaires), ainsi que la transmission par la greffe, ont conduit les auteurs à conclure à une infection virale (2) ou même à plusieurs (3). Il était donc rationnel d'éprouver l'action de la chaleur sur des vignes court-nouées, puisque d'autres espèces végétales atteintes de viroses (canne à sucre, pêcher, fraisier) ont pu être guéries par cette méthode (4), (5), (6).

La technique que nous avons utilisée a consisté à cultiver *in vitro*, à diverses températures, des boutures à un « œil ». Celles-ci ont été prélevées au mois de juillet sur un pied malade de *Vitis rupestris* Scheele (var. *rupestris* du Lot) (7) placé sous ombrage, pour accélérer sa croissance. Après stérilisation, les boutures ont été implantées sur un milieu gélosé nutritif (8).

A 20°, tous les bourgeons cultivés dans ces conditions ont débourré, mais la moitié seulement a survécu, les boutures correspondantes s'étant enracinées, les autres non. Les jeunes pousses émises présentent nettement les déformations foliaires caractéristiques de la maladie. D'autre part, des boutures à une feuille, prélevées sur ces pousses néoformées et plantées sur un milieu gélosé, sont incapables de produire des racines. Il se forme généralement un cal à la base de la bouture, et le bourgeon ne se développe pas.

Le comportement des cultures qui ont été maintenues pendant trois mois à 35° est très différent. Nous avons pu constater que les nouvelles feuilles formées à cette température ont une forme identique à celles produites à 20° par des bourgeons provenant de pieds sains. En outre, les boutures prélevées sur ces cultures et placées à 20°, comme dans l'expérience précédente, s'enracinent dans 85 % des cas, et le bourgeon axillaire de la feuille donne naissance à un rameau. Celui-ci ne présente pas les symptômes du court-noué et peut, à son tour, être bouturé. Ces plantes,

issues des cultures à 35°, se comportent exactement comme les témoins sains; elles paraissent donc guéries (*fig.* 1). Ce résultat confirme l'origine virale du court-noué de la vigne.



Fig. 1. — Feuilles prélevées sur des plantes en culture *in vitro*.

A gauche, plantes saines cultivées constamment à 20°.
Au centre, plantes malades cultivées constamment à 20°.
A droite, plantes obtenues à 20°, à partir de boutures prélevées sur des plantes malades ayant séjourné pendant trois mois à 35°.

Afin d'étudier leur comportement dans des conditions normales de culture, certaines d'entre elles ont été repiquées sur du sable, préalablement passé à l'autoclave, et imbibé de solution nutritive. Ainsi maintenues dans un milieu évitant leur réinfection par des vecteurs naturels, ces plantes ont continué leur croissance depuis trois mois, sans présenter de symptôme de la maladie. A leur stade actuel de développement elles ressemblent beaucoup à de jeunes plants de semis. Il faut évidemment poursuivre leur observation, jusqu'à ce qu'elles aient pris l'aspect de plantes adultes, pour s'assurer que leur guérison est bien définitive. Cependant, on doit noter, dès maintenant, la régularité des résultats obtenus et leur persistance (cinq mois).

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) L. Ravaz, *Ann. École Nat. Agr. Montpellier*, 14, 1900, p. 295-314.

(2) J. Branas, *C. R. Acad. Agr.*, 34, 1948, p. 301-302.

(3) A. Vuittenez, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 515.

(4) G. Wilbrink, *Arch. Suikerind. Ned. Indie*, 31 janvier 1923.

(5) L. O. KUNKEL, *Phytopath.*, 25, 1935, p. 24.

(6) B. KASSANIS, *Ann. Appl. Biol.*, 41, 1954, p. 470.

(7) Cette souche présentait une mosaïque intense, des déformations foliaires, des fasciations et des double-nœuds, mais elle était indemne de panachure.

(8) Le milieu de culture utilisé est le suivant :

Solution de Knop à la dilution 1/2	1000 ml
Solution de Berthelot	0,5 ml
Saccharose	15 g
Gélose	8 g

	Concentration.
Thiamine	10^{-6}
Pyridoxine	10^{-6}
Acide nicotinique	10^{-6}
Panthoténate de calcium	10^{-6}
Inositol	10^{-5}
Biotine	10^{-8}

pH 6,5

(*Institut de Botanique de Montpellier :*
Laboratoire R. Nozeran
et *Centre de Recherches Agronomiques du Midi :*
Laboratoire J. Branas.)

CYTOLOGIE. — *La dynamique de l'appareil achromatique et ses relations avec la dynamique de la segmentation dans l'œuf d'Urodèle.* Note de M. **Paul Sentein**, présentée par M. Robert Courrier.

Pendant les mitoses de segmentation, les centres cellulaires exercent alternativement une double fonction de fibrillogenèse interne ou fusoriale, et de fibrillogenèse externe ou astérienne, périodes séparées par les courtes phases d'équilibre intercinétique et métaphasique. Ces phénomènes conditionnent des réactions de contraction des membranes nucléaire et cellulaire.

L'analyse des mitoses pendant la segmentation de l'œuf d'Urodèle [1] nous révèle que l'appareil achromatique possède à ce moment une double fonction, celle du fuseau, polarisé en vue de la division et de la répartition des chromosomes, mais aussi celle de l'aster, qui intervient dans l'orientation et l'organisation du cytoplasme. Cette seconde fonction est généralement oubliée; du reste elle ne se manifeste plus guère dans les mitoses ultérieures de l'embryon ou de la larve en développement. Au cours de la segmentation, les deux fonctions s'exercent alternativement, *chacune pendant une moitié du cycle mitotique* : elles correspondent à deux périodes, à peu près d'égale durée (40 mn), mais *de sens inverse*, séparées par de courtes phases d'équilibre (5 mn environ) :

1° depuis le début de l'anaphase jusqu'à la fin de la télophase, une période d'*orientation du cytosquelette dans les hémisphères polaires et de régression des fibres fusoriales* (*fibrillogenèse externe astérienne, cytoplasmique ou hémisphérique*);

2° depuis le début de la prophase jusqu'au milieu de la métaphase, *une période de désorientation des fibres hémisphériques et d'orientation des fibres fusoriales* (*fibrillogenèse interne ou fusoriale*), synchronisée avec les transformations internes du noyau et pendant laquelle la membranogenèse de la cloison continue;

3° entre la première et la seconde un *équilibre intercinétique*;

4° entre la seconde et la première un *équilibre métaphasique.*

Il y a donc deux vagues d'*orientation moléculaire*, l'une vers la membrane, l'autre vers l'équateur, qui se déplacent en sens inverse; elles correspondent chacune à une *polarisation inverse du centre cellulaire* et sont suivies de vagues de désorientation, du côté opposé par rapport à ce dernier.

1° Pendant la *période de fibrillogenèse externe astérienne ou hémisphérique*, les centres cellulaires, *polarisés vers l'extérieur*, stimulent la formation de macromolécules fibreuses depuis la centrosphère jusqu'à la membrane cellulaire. Ces fibres pénètrent au-delà de l'hyaloplasme dans le vitellus et l'on peut suivre leur progression sur les coupes grâce à leur affinité pour le bleu de méthyle. Au début la limite extrême de leur extension sépare deux zones, l'une interne de cytoplasme orienté, l'autre externe

de cytoplasme non encore orienté : dans les œufs mal fixés celle-ci se dissocie très facilement, tandis que celle-là reste toujours cohérente et compacte. La « croissance » de ces fibres est due à une orientation par liaison de molécules déjà en place, appartenant au cytosquelette (« réseau bleu intravitellin ») et probablement la diminution concomittante du volume de la centrosphère est en relation avec un déplacement de matériel vers les fibres en formation.

En même temps, la zone de régression des molécules, précédemment orientées, du fuseau se déplace de l'équateur vers les pôles. Cette régression se fait par pelotonnement et enchevêtrement du matériel fibrillaire; elle est moins accentuée dans l'axe de la mitose, de telle sorte que les hémi-fuseaux en régression forment deux cônes opposés par le sommet. En arrière et sur les côtés *une zone d'hydratation apparaît.*

2° A la fin de l'*équilibre intercinétique* (envisagé ici du seul point de vue de l'appareil achromatique) *des contractions de la membrane* accompagnent la formation *du nouveau sillon et de la nouvelle cloison* :

a. les nouvelles liaisons intermoléculaires, qui conditionnent l'extension de cette membrane et de cette nouvelle cloison, peuvent être déterminées par un facteur semblable à celui qui crée l'expansion des fibres astériennes aux dépens d'un réseau préexistant dans le vitellus; la membranogenèse ne serait donc que la continuation de la fibrillogenèse externe;

b. d'autre part les contractions de la membrane, après l'arrivée à son contact de fibres en expansion qui régressent aussitôt, peuvent être rapprochées de l'invagination du sillon au contact du mur vitellin [2]; elles sont rendues possibles par la régression des fibrilles cytoplasmiques.

Ces deux mécanismes peuvent s'encadrer dans les résultats expérimentaux cités par Fautrez [3]; leur dualité explique la complexité du mécanisme de la cytodiérèse et l'existence de « vagues de clivage » (Sirakami) [4].

3° Pendant la période de *fibrillogenèse interne ou fusoriale* tout le système s'inverse complètement, *le centre cellulaire est polarisé vers l'intérieur*, l'orientation moléculaire se fait vers l'équateur. En même temps la centrosphère grossit; les contractions de la membrane et la « vague de clivage » continuent. La ligne de régression des fibres hémisphériques se rapproche de plus en plus des pôles : c'est au niveau de cette ligne que se voient maintenant les pelotonnements et enchevêtrements de fibres. Au début de la métaphase elle atteint la limite de l'hyaloplasme, qui est particulièrement nette à ce moment; le cytoplasme vitellin est alors totalement désorienté et « déconnecté » par rapport à l'aster.

A la prémétaphase le noyau diminue de volume par contraction de sa membrane; celle-ci devient plus perméable et laisse échapper du liquide (zone claire périnucléaire), après quoi elle disparaît. Cette *contraction de la membrane nucléaire* au contact des fibres du fuseau rappelle celle de la membrane cellulaire au contact des fibres hémisphériques; elle est due

probablement à un mécanisme semblable, mais elle a des conséquences toutes différentes.

4° L'*équilibre métaphasique* suit la rencontre des deux groupes de fibrilles en progression vers l'équateur; il est rompu par la reprise de l'attraction polaire, qui précède la division des centromères.

Nous ne connaissons pas de faits analogues dans d'autres groupes, si ce n'est ce qu'on peut voir dans les photographies de mitoses isolées par Mazia et Zimmerman (5) de l'œuf d'Echinoderme [comparer la métaphase (*fig.* 3) à l'anaphase (*fig.* 5)].

Le caractère essentiel des mitoses de segmentation réside donc dans le fait que l'*appareil achromatique n'a pas seulement une fonction nucléaire*, mais aussi une *fonction d'organisation architecturale du cytoplasme et de la membrane*, qu'il assure par intermittence.

Quand ces fonctions cytoplasmiques cesseront, à la fin de la segmentation, alors seulement la membrane cellulaire, définitivement désolidarisée d'avec l'architecture fibrillaire du cytosquelette, sera suffisamment souple pour permettre les glissements de cellules et les migrations en masse, qui rendront possible l'invagination gastruléenne.

(1) P. Sentein, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 547.
(2) P. Sentein, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3130.
(3) J. Fautrez, *Bull. Soc. Zool. de Fr.* (sous presse).
(4) K. Sirakami, *Mem. Fac. Liber. Arts Educ. Yamanashi Univ.*, 1958, n° 9, p. 182. et n° 10, p. 125.
(5) D. Mazia et A. M. Zimmerman, *Exp. Cell. Res.*, 15, 1958, p. 138.

(*Laboratoire d'Histologie, Faculté de Médecine, Montpellier.*)

PHYSIOLOGIE. — *Diminution de la fertilité du Rat soumis à un traitement chronique de niamide.* Note (*) de M. **Herbert Tuchmann-Duplessis** et Mme **Lucette Mercier-Parot**, présentée par M. Robert Courrier.

L'administration chronique de niamide abaisse la fertilité du Rat. La gestation est interrompue dans 92 à 96 % des cas lorsque les deux parents sont traités, dans 96 % des cas lorsque le mâle seul est traité et dans 65 % lorsque c'est la femelle qui est traitée.

Poursuivant nos recherches sur les corrélations neuro-endocrines du Rat nous avons récemment montré [1] que la niamide — (pyridinyl-4)-1 phényl-8-dioxo-1.6 triaza-2.3.7 octane — stimulant de l'activité nerveuse, retentit sur la sphère génitale. Cet inhibiteur de la monoamine-oxydase, qui a donné des résultats très intéressants dans le traitement de nombreuses maladies nerveuses, perturbe le cycle œstral de la Ratte en provoquant une kératinisation vaginale presque continue. L'ovaire et l'utérus s'atrophient, la diminution pondérale peut atteindre 30 à 40 % et le lobe antérieur de l'hypophyse présente une légère réaction basophile.

Chez le mâle, la structure morphologique des gonades et du tractus génital n'est par contre pas modifiée mais au niveau du lobe antérieur de l'hypophyse on observe une importante augmentation des grandes cellules basophiles fortement granulées. Par ailleurs le mâle semble plus sensible à la stimulation nerveuse que la femelle car au cours des traitements chroniques on observe des crises d'excitation sporadiques et une tendance à montrer des réflexes d'accouplement.

Robson et Botros (1961) [2] ont également constaté que les inhibiteurs de la monoamine-oxydase, de même que la 5-hydroxytryptamine, ont une action inhibitrice sur les glandes génitales du Rat et de la Souris. Ils retardent chez la femelle impubère l'ouverture du vagin et chez l'adulte déterminent une atrophie ovarienne.

En vue de déterminer la signification des perturbations ovariennes et nous référant aux observations faites avec la réserpine [3], nous avons examiné l'influence de la niamide sur la reproduction.

Nous avons utilisé des rattes Wistar adultes des deux sexes; les femelles étaient des primipares d'un poids moyen de 200 g, les mâles pesaient 300 g. Les animaux ont été maintenus à une température constante de 22° et la niamide a été additionnée à la nourriture à raison de 80 mg par kilogramme d'animal.

Dans une première expérience les femelles ont été traitées pendant deux mois avant l'accouplement, les mâles pendant cinq mois. Ensuite pendant 20 nuits consécutives les femelles sont mises aux mâles. Dans une deuxième expérience les femelles furent traitées quatre mois avant l'accou-

plement et les mâles sept mois. La mise au mâle a été répétée pendant 45 nuits consécutives.

Dans les deux expériences un frottis vaginal quotidien est pratiqué pour toutes les femelles, la découverte des spermatozoïdes est considérée comme le premier jour de la gestation. Les frottis vaginaux sont par la suite continués jusqu'à la mise bas ou la réapparition d'un œstrus.

Au cours de la première expérience, nous avons constaté comme l'indique le tableau que si les deux procréateurs étaient traités, environ 1/3 des femelles s'accouplent mais la gestation évoluait jusqu'à terme dans 8 % des cas seulement. Les nouveau-nés étaient de taille normale et aucun ne présentait d'anomalie macroscopiquement décelable.

Influence de la niamide sur la reproduction.

Première expérience.

	Croisements (%).	Œstrus (%).	Résorption (%).	Mise bas (%).
♀ niamide × ♂ niamide.........	34	92	0	8

Deuxième expérience.

	Croisements (%).	Œstrus (%).	Résorption (%).	Mise bas (%).
♀ niamide × ♂ niamide.........	74	92	4	4
♀ témoin × ♂ niamide..........	70	92	4	4
♀ niamide × ♂ témoin..........	100	56	8,7	35

Ces résultats peuvent être rapprochés de ceux obtenus par Spector (1960) [4] chez la Souris et le Rat. En traitant les deux procréateurs seulement 24 h avant ou au moment de l'accouplement et en poursuivant le traitement pendant toute la gestation, il observe une importante diminution de la fertilité allant, pour les fortes doses, jusqu'à la stérilité. L'interruption de la gestation pourrait selon Spector être due au déséquilibre hormonal de la mère ou à des modifications vasculaires au niveau du point d'implantation.

Les réactions des glandes génitales des animaux mâles et femelles traités par la niamide rendait plausible cette interprétation. Cependant, pour connaître le rôle respectif des deux procréateurs dans cet abaissement de la fertilité, il nous a semblé nécessaire de compléter l'expérience en utilisant un seul procréateur traité.

Dans ces conditions et contrairement à l'attente, on observe (*voir* tableau) que lorsque la femelle est seule traitée, la gestation évolue jusqu'à terme dans 35 % des cas. Les animaux mettent bas des petits apparemment normaux. Des croisements inverses entre femelle témoin et mâle traité par la niamide ne donnent que 4 % de mise bas, chiffre analogue à celui obtenu lorsque les deux parents sont traités.

Les raisons de la diminution de la fertilité du mâle n'ont pu être déterminées car l'examen histologique ne révèle pas de modifications structurales au niveau du testicule ou des glandes annexes. Les spermatozoïdes prélevés

dans l'épididyme ne présentent aucune altération et ont sensiblement la même mobilité que ceux des témoins.

Donnée de façon chronique, la niamide est parfaitement bien supportée, la croissance se poursuit normalement mais l'activité génitale est fortement perturbée et la fertilité se trouve considérablement abaissée.

(*) Séance du 17 juillet 1961.

(1) H. Tuchmann-Duplessis et L. Mercier-Parot, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3882.

(2) J. M. Robson et M. Botros, *J. Endocrin.*, 22, 1961, p. 165.

(3) H. Tuchmann-Duplessis, R. Gershon et L. Mercier-Parot, *J. Physiol.*, 49, 1957, p. 1007.

(4) W. G. Spector, *Nature*, 4736, 1960, p. 515.

(Laboratoire d'Emrybologie, Faculté de Médecine, Paris.)

PHYSIOLOGIE. — *Facteurs physicochimiques intervenant dans la perméabilité de la membrane des mitochondries isolées de l'écorce cérébrale.* Note de M. **Jacques Gayet**, présentée par M. Maurice Fontaine.

La concentration ionique, et la concentration moléculaire de certaines substances ayant le caractère de donneur d'électron, telles que le diphosphopyridine-nucléotide réduit (DPN-H) et surtout la chlorpromazine, représentent les facteurs physicochimiques les plus actifs dans les variations de perméabilité observables expérimentalement au niveau de la membrane des mitochondries isolées du cortex cérébral du Rat.

Nos recherches antérieures ([1]), ([2]) ont montré que la membrane des mitochondries isolées de l'écorce cérébrale du Rat possède une structure spécifique conférant à ces particules, lorsqu'elles sont mises en suspension dans des solutions de composition chimique définie, une stabilité physicochimique élevée. Ces résultats ont été confirmés par Hebb ([3]) dans une monographie et, récemment, par Spirtes ([4]). Les mitochondries cérébrales isolées ne sont pas aussi sensibles, osmotiquement, que celles isolées du foie notamment, car leur déformation n'apparaît pas aussi aisément sous l'action de solutions hypertoniques et hypotoniques, ou sous l'action de certains facteurs biochimiques non définis de perméabilité.

La Note présente résume les résultats obtenus au cours d'un grand nombre d'expériences, exécutées dans des conditions techniquement rigoureuses, nous permettant d'établir, avec certitude, une classification des facteurs physicochimiques influençant la perméabilité de la membrane des mitochondries isolées de l'écorce cérébrale du Rat.

Méthodes. — La fraction mitochondriale du cortex cérébral du Rat (femelles appartenant à la race Wistar) a été isolée suivant la technique récente de Voss, Campello et Bacila ([5]), en utilisant leur milieu mannitol-saccharose ainsi constitué : mannitol (0,21 M), saccharose (0,075 M), Tris (trihydroxyméthylaminométhane) (0,01 M) et EDTA (éthylène-diamine-tétraacétate, sel disodique) (0,1 mM) avec un pH final de 7,4 (HCl). Les particules isolées ont régulièrement montré, par la méthode manométrique de Warburg, une activité respiratoire de contrôle convenable, en présence de succinate ou de α-glycérophosphate de sodium comme substrat.

En ce qui concerne les recherches photométriques, les mitochondries, provenant de 0,9 g de cortex cérébral frais, ont été mises en suspension dans 1 ml de milieu mannitol-saccharose (pH 7,4). Cette suspension a été stockée au froid et utilisée dans les 2 h suivant l'isolement. 50 µl de cette suspension stock ont été versés dans 4,5 ml de solution tamponnée à un pH compris entre 5,5 et 8,0 maintenue à 20° C et renfermant les diverses substances éprouvées. Nous avons toujours pris comme base de référence la suspension diluée obtenue comme ci-dessus dans 4,5 ml de milieu mannitol-saccharose (pH 7,4) à 20°C, correspondant à une densité optique initiale

de 0,400 à 0,500, dans une cuve à faces parallèles de 1 cm de trajet optique, pour une longueur d'onde de 520 mμ (spectrophotomètre de M. Jean et R. Constant). La première lecture a été faite 30 s après l'addition des mitochondries et la variation de la densité optique a été suivie pendant 10 mn.

Dans le but de contrôler la pureté de nos isolements ainsi que de préciser les données photométriques, nous avons régulièrement procédé à des observations au microscope à contraste de phase.

Résultats expérimentaux. — *a.* L'abaissement du pH de 8,0 à 7,4 (tampon Tris 0,02 M) provoque une diminution de la pénétration de l'eau dans les particules, et, à pH 5,5 (tampon histidine 0,02 M) on observe une agglutination immédiate des mitochondries qui apparaissent optiquement très denses.

b. Les solutions d'électrolytes suivants : KCl (0,15 M), $CaCl_2$ (0,0001 à 0,001 M), $MgCl_2$ (0,0001 à 0,001 M), Na_2HPO_4 (0,001 à 0,01 M) préviennent le gonflement des mitochondries, et, à la concentration la plus élevée, provoquent leur agglutination rapide.

c. Les solutions de saccharose de 0,05 à 0,40 M sont peu actives dans la prévention du gonflement des particules; les substrats oxydables, tels que les acides pyruvique, succinique, fumarique à la concentration de 0,001 M, l'acide γ-aminobutyrique (0,0001 à 0,001 M), n'ont aucune action préventive.

d. L'acide adénosine-triphosphorique (ATP) (0,001 M) n'a aucune action.

e. Les agents de découplage des réactions de phosphorylation oxydative tels que le 2.4-dinitrophénol (0,0001 M) et l'acide de sodium (0,001 M) n'ont aucune action.

f. Le cyanure de potassium (0,0005 M) n'a aucune action.

g. Des détergents comme la saponite (10 cg %) ou comme le Lensex LA-70 (détergent anionique) (20 mg %) provoquent une pénétration d'eau accrue dans les mitochondries.

h. Le diphosphopyridine-nucléotide réduit (DPN-H) (0,0001 à 0,001 M) prévient activement le gonflement des particules.

i. La chlorpromazine (0,00001 à 0,00002 M) prévient activement la pénétration d'eau à l'intérieur des mitochondries et provoque, à la concentration la plus élevée, une agglutination rapide et intense des particules optiquement très denses.

Conclusions. — De l'ensemble de ces résultats expérimentaux il apparaît nettement que l'influence de la concentration en ions hydrogène et métalliques est capitale dans la perméabilité de la membrane des mitochondries cérébrales. Les agents de découplage des réactions de phosphorylation oxydative, ainsi que les inhibiteurs des réactions oxydatives, n'ont aucune influence sur la structure mitochondriale. Mais, deux molécules, le diphosphopyridine-nucléotide réduit et la chlorpromazine, sont des agents actifs

en empêchant la pénétration de l'eau dans les particules cérébrales, provoquant même, en ce qui concerne la chlorpromazine, leur agglutination immédiate. Le diphosphopyridine-nucléotide a été montré comme étant un bon donneur d'électron (6), (7), et, récemment, le caractère exceptionnellement grand de donneur d'électron a été mis en évidence pour la molécule stable de chlorpromazine (8), (7). Est-ce dans cette propriété qu'il faut rechercher l'origine de l'action de cette drogue au niveau de la structure sub-cellulaire?

(1) J. Gayet, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2412.
(2) J. Gayet, *Nature*, 182, 1958, p. 941.
(3) C. O. Hebb, *Intern. Rev. Neurobiol.*, 1, 1959, p. 165.
(4) M. A. Spirtes, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 4, 1961, p. 71.
(5) D. O. Voss, A. P. Campello et M. Bacila, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 4, 1961, p. 48.
(6) E. M. Kosower et P. E. Klinedinst, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 3493 et 3497.
(7) A. Szent-Györgyi, *Introduction to a Submolecular Biology*, Academic Press, New York, 1960.
(8) G. Karreman, I. Isenberg et A. Szent-Györgyi, *Science*, 130, 1959, p. 1191.
(9) Le Lensex LA-70 et le chlorhydrate de Largactil nous ont été donnés respectivement par les Société Shell, Saint-Gobain et Spécia.

(*Laboratoire de Physiologie générale, Faculté des Sciences, Nancy.*)

PHYSIOLOGIE. — *Potentiel de membrane et potentiel d'action de la fibre musculaire squelettique du Rat surrénalectomisé.* Note (*) de MM. **Jean Laplaud** et **Yves-Michel Gargouil**, présentée par M. Léon Binet.

La surrénalectomie entraîne, chez le Rat, une diminution notable de la polarisation « membranaire » et un ralentissement important de la vitesse des différentes phases de la réponse intracellulaire.

Dans le cadre d'une étude concernant le rôle éventuel des sécrétions hormonales dans le fonctionnement de la fibre musculaire squelettique, nous avons déjà montré que les hormones thyroïdiennes peuvent intervenir dans les phénomènes responsables de l'électrogenèse élémentaire ([1]). Nous nous sommes intéressés, dans le présent travail, à l'activité électrique de la fibre musculaire squelettique du Rat surrénalectomisé.

L'expérimentation porte sur 12 rats Wistar mâles, répartis en deux lots, six animaux témoins et six animaux surrénalectomisés, maintenus dans les mêmes conditions d'habitat et de régime. Les animaux récemment opérés et les témoins correspondants reçoivent en particulier une eau de boisson additionnée de chlorure de sodium à 1 % pendant sept jours. 36 h après cessation de l'administration de boisson salée, les animaux sont anesthésiés et placés dans un thermostat. Les portions superficielles des muscles pectoralis major droit et gauche sont alors mises à nu et recouvertes d'huile de paraffine.

La mesure du potentiel de membrane et l'enregistrement des potentiels d'action sont réalisés par l'intermédiaire de microélectrodes « flottantes » et d'un montage électronique changeur d'impédance à grande stabilité. Le circuit de mesure comprend une électrode impolarisable et un fil d'argent chloruré, qui assure la connection entre la microélectrode et la grille du tube électromètre. Un dispositif à relai électromagnétique permet d'obtenir à chaque instant le potentiel de référence zéro. L'activité électrique intracellulaire est enregistrée sur l'écran d'un oscillographe cathodique, dont la vitesse de balayage, rigoureusement contrôlée à l'aide d'un générateur étalon, est de 1 cm pour 200 μs. La préparation est stimulée à l'aide de deux électrodes capillaires disposées dans le sens longitudinal des fibres. Les différentes modalités de la technique que nous utilisons ont été précisées lors d'un précédent travail ([2]).

Les valeurs du potentiel de membrane et le décours des potentiels d'action enregistrés chez les animaux surrénalectomisés ont pu être comparés à ceux enregistrés chez les animaux témoins. Le tableau suivant donne les valeurs moyennes, ainsi que les valeurs extrêmes du potentiel de membrane obtenues au cours de chaque expérience.

Expérience. n°	Animaux.	Nombre de fibres.	Amplitude moyenne (mV).	Valeurs extrêmes des amplitudes (mV).
1.	Témoin	80	77,3	(70 -85)
	Surrénalectomisé	62	64,9	(55 -70)
2.	Témoin	51	82	(72,5-87,5)
	Surrénalectomisé	66	66,2	(55 -75)
3.	Témoin	55	80,4	(72,5-87,5)
	Surrénalectomisé	72	63,1	(52,5-72,5)
4.	Témoin	51	77,4	(70 -87,5)
	Surrénalectomisé	46	57,9	(52,5-67,5)
5.	Témoin	45	82	(72,5-90)
	Surrénalectomisé	50	58,9	(50 -70)
6.	Témoin	28	79	(72,5-85)
	Surrénalectomisé	38	62,3	(52,5-70)

Le diagramme de la figure 1 représente la répartition, en fonction de leur fréquence, des valeurs du potentiel de membrane enregistrées au cours de l'expérience n° 2 (tableau précédent). Les diagrammes de répartition des valeurs que nous avons obtenues au cours des autres expériences sont analogues.

Sur la figure 2 on peut observer un ralentissement des différentes phases de la réponse obtenue chez l'animal surrénalectomisé (tracé n° 2) par rapport à celles enregistrées chez l'animal témoin (tracé n° 1).

Ces modifications analogues dans chaque expérience ont été consignées dans le tableau suivant.

Expérience. n°	Animaux.	Amplitudes (mV).	Vitesses (phases ascendantes) (V/s).	Vitesses (phases descendantes) (V/s).
1.	Témoin	105,3(96,5-116)	553(547-560)	487(461-507)
	Surrénalectomisé	64,1(55,7- 74,8)	469(461-494)	331(278-368)
2.	Témoin	93,8(91,8-106,7)	552(547-560)	472(442-474)
	Surrénalectomisé	72,8(63,9- 80,2)	491(461-501)	394(376-422)
3.	Témoin	99,5(94,5-103,7)	551(544-554)	482(461-507)
	Surrénalectomisé	64,7(55,1- 78,7)	448(423-461)	334(198-329)
4.	Témoin	96,5(95,2-105,4)	555(554-560)	472(461-488)
	Surrénalectomisé	65 (61,2- 68)	495(461-507)	387(339-415)
5.	Témoin	105,5(98 -119,6)	557(550-560)	499(481-507)
	Surrénalectomisé	65,9(60,8- 80,1)	491(474-501)	390(329-422)
6.	Témoin	96,5(91,5-105)	557(554-560)	490(474-494)
	Surrénalectomisé	67,4(57,8- 78,2)	498(474-507)	381(356-409)

Les indications placées entre parenthèses dans le tableau précédent correspondent aux valeurs extrêmes enregistrées.

Ces résultats montrent clairement que la surrénalectomie entraîne chez le Rat :

1° d'importantes modifications de la polarisation « membranaire » pendant le repos. Ces modifications peuvent être rapportées aux variations

des concentrations ioniques en sodium et en potassium des milieux intra et extracellulaires, et plus particulièrement à la classique hyperkaliémie survenant après surrénalectomie, ou lors de l'insuffisance surrénalienne;

2° une diminution de l'amplitude et de la vitesse de la phase de dépolarisation. Ces variations peuvent être rapportées à l'hyponatrémie;

3° la phase de repolarisation se trouve notablement plus ralentie que celle de dépolarisation. Une expérimentation plus complète, permettant de réaliser des mesures précises de la fuite de l'ion potassium en présence d'hormones minéralo et glucocorticoïdes, devrait nous permettre de préciser la nature de ce dernier phénomène.

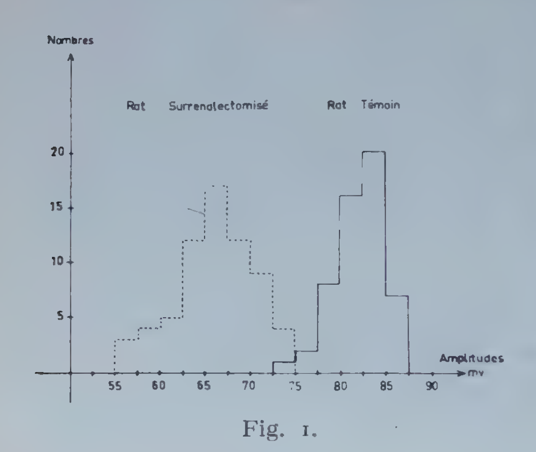


Fig. 1.

Fig. 2.

Enfin, le présent travail montre que l'insuffisance surrénalienne entraîne, soit par l'intermédiaire des variations de concentration ionique, soit d'une manière plus directe au niveau de la cellule, des troubles importants de l'électrogenèse. Ces phénomènes, transposés en clinique médicale, doivent dans une certaine mesure, rendre compte des troubles de l'activité musculaire observés chez l'Addisonnien.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) J. Laplaud, O. Rougier et Y. M. Gargouil, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 334.

(2) J. Laplaud et Y. M. Gargouil, *C. R. Soc. Biol.*, Paris, séance du 1er juillet 1961 (sous presse).

(*Laboratoire de Physiologie animale, Poitiers.*)

PHYSIOLOGIE. — *Élimination du 2-amino-2 (hydroxyméthyl)-1.3 propanediol par le rein.* Note (*) de MM. **Gabriel G. Nahas** [1] et **René J. Réveilland** [2], présentée par M. Robert Debré.

Le 2-amino-2 (hydroxyméthyl)-1.3 propanediol marqué au ^{14}C injecté par voie intraveineuse, est éliminé par le rein à raison de 70 % en 3 h et de 75 à 90 % en 3 jours. 70 à 75 % de ce composé est éliminé sous sa forme ionisée cationique.

Le 2-amino-2 (hydroxyméthyl)-1.3 propanediol ou tris-hydroxyméthyl-aminométhane, ou THAM, est un accepteur d'ion hydrogène utilisé expérimentalement et en clinique humaine pour la correction des acidoses gazeuses, métaboliques ou toxiques [3], [4]. Si son mode d'action sur l'appareil respiratoire et l'équilibre acidobasique du sang est connu, son mode d'élimination restait à déterminer.

A cet effet quatre chiens reçurent des doses traçantes de THAM radioactif, marqué sur les carbones méthylés en dilution au millième dans une solution 0,3 molaire de THAM, administrée par voie intraveineuse, pendant 1 h à la dose de 1 ml/kg.mn. Les animaux étaient maintenus en apnée en milieu oxygène afin de conserver un pH sanguin normal [3]. Des échantillons de sang étaient prélevés toutes les 20 mn, puis toutes les heures pendant 3 à 4 h, puis tous les jours pendant 3 à 4 jours. Conjointement, le volume urinaire, les concentrations électrolytiques et la clearance à l'inuline, étaient mesurés. La radioactivité de chaque échantillon plasmatique et urinaire était mesurée au compteur Geiger, convertie en microgrammes de ^{14}C THAM, puis en milligrammes de THAM total, ou en milliéquivalents.

Tableau I.

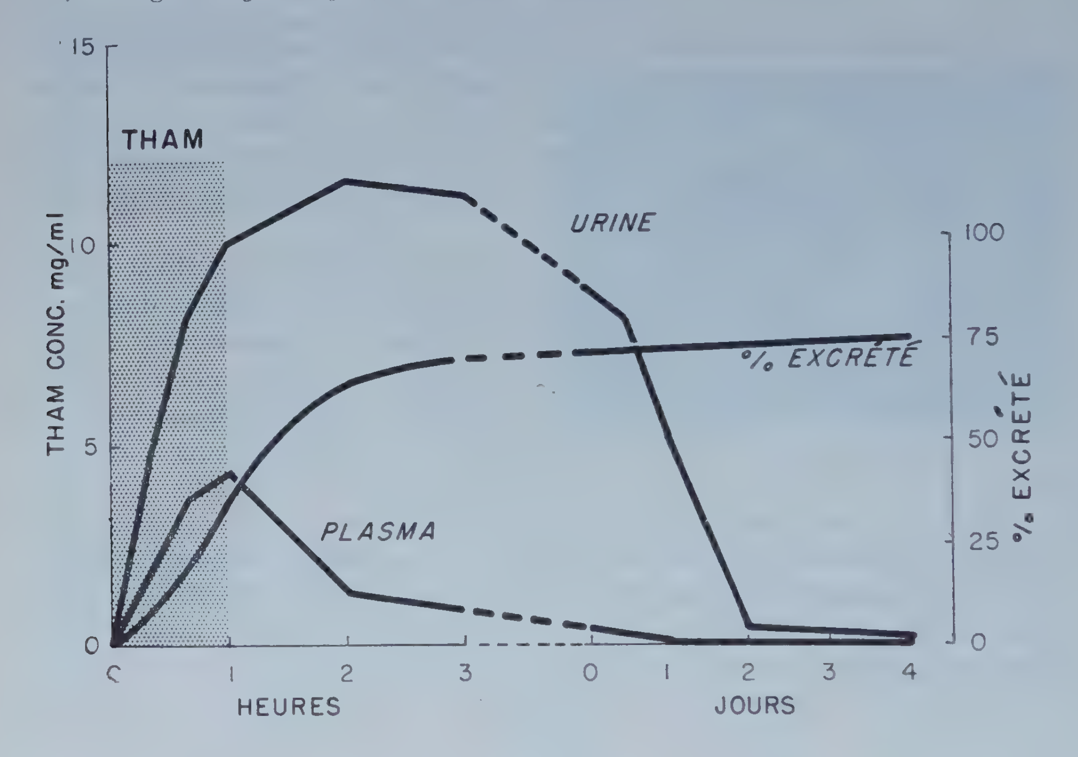
Durée (mn).	THAM conc. plasm. (mg/ml).	Vol. urin. (ml/mn).	THAM conc. urin. (mg/ml).	GFR (ml/mn).	THAM Filt. glom. (mg/mn).	THAM Réab. (mg/mn).	THAM Réab. (mg/100 ml. GF).	THAM Exc. (mg/mn).	Filt. exc. (%).
20...	1,72	9,9	5,02	40	68,9	19,2	48	49,7	72
40...	3,68	14,6	8,71	40	141,1	13,9	35	127,2	90
60...	4,18	14,0	10,52	34	142,1	— 5,1	—15	147,2	104

Les résultats obtenus chez un chien, au cours de la 1re heure, sont présentés dans le tableau I; ceux des quatre premiers jours sont schématisés sur la figure 1.

Dans le plasma, la concentration augmente rapidement, atteignant 1,7 mg/ml à la 20e minute, 3,68 mg/ml à la 40e et 4,18 mg/ml à la 60e. Une heure plus tard, elle n'est plus que de 1,3 mg/ml, puis elle diminue régulièrement pour disparaître à la 24e heure : au-delà, on ne retrouve plus que des traces de THAM dans le plasma.

Dans les urines, l'élimination du THAM est également rapide; elle atteint un maximum entre la 2e et la 3e heure et diminue jusqu'au deuxième jour; au-delà, l'élimination est très faible et l'on ne trouve plus que des traces à partir du 4e jour. Le pourcentage du THAM excrété est de 6 % à la 20e minute, 19 % à la 40e, 36 % à la fin de la 1re heure, 65 % à la 2e heure, 71 % à la 3e heure : il monte lentement à 75 % au 4e jour.

Les résultats obtenus avec les trois autres chiens sont analogues : le pourcentage de THAM éliminé dans les urines est plus élevé dans deux cas, atteignant 90 et 93 % au 4e jour.



Le mécanisme d'élimination du THAM, étudié sur ces quatre chiens, montre que l'excrétion est fonction du volume urinaire; elle est plus élevée quand la diurèse est importante, ce qui est en accord avec le fait que le THAM est un diurétique osmotique. Mais la comparaison de la quantité de THAM filtré par le glomérule avec la quantité éliminée dans les urines, par unité de temps, fait apparaître en fin d'expérience une élimination légèrement supérieure à la filtration et ceci dans toutes les expériences : le pourcentage du filtrat excrété fait ressortir cette particularité : chien 1 (tableau I) : 72, 90 et 104 %, respectivement à la 20e, 40e et 60e minute ; chien 2 : 109, 114 et 123 %; chien 3 : 80, 103 et 165 %; chien 4 : 89, 135 et 119 %.

Cependant, le protocole expérimental utilisé ne permet pas de conclure de façon formelle à une excrétion tubulaire du THAM, étant donné la courte durée de la perfusion et l'absence de concentration sanguine stable.

Toutefois si cette constatation était confirmée, elle indiquerait que le THAM a une action sur le tube rénal.

En conclusion, la quasi-totalité du THAM semble être éliminée par le rein, sous une forme non dégradée et ionisée dans la proportion de 70 % à pH 7,40, comme l'avait laissé prévoir une étude de l'excrétion urinaire des électrolytes, qui montrait un déficit cationique de 60 à 80 méquiv/l. La mesure du THAM excrété, convertie en milliéquivalents par litre et corrigée au pH urinaire, montre que ce déficit correspond au THAM ionisé, excrété sous forme de cation non réabsorbable et avec une quantité équimolaire de bicarbonate et de chlore. Ces observations confirment l'hypothèse émise précédemment (5) selon laquelle chaque milliéquivalent de THAM ionisé éliminé par le rein, est le vecteur d'un ion hydrogène.

L'intérêt clinique d'une telle substance tampon non sodée qui s'élimine rapidement par le rein sans être métabolisée et en transportant un ion H^+ est apparente.

(*) Séance du 17 juillet 1961.
(1) College of Physicians and Surgeons, Université Columbia, New-York, N. Y.
(2) Boursier de Recherches des Relations culturelles et de l'Université Columbia.

(3) G. G. Nahas, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 294.
(4) G. G. Nahas et J. C. Ligou, *Presse Médicale*, 67, 1959, p. 1735.
(5) G. G. Nahas, E. C. Jordan et J. C. Ligou, *Amer. J. Physiol.*, 197, 1959, p. 1308.

PHYSIOLOGIE COMPARÉE. — *Les échanges de sodium chez un Téléostéen euryhalin,* Platichthys flesus flesus *Linné : Cinétique de ces échanges lors des passages d'eau de mer en eau douce et d'eau douce en eau de mer* [1]. Note de M. **René Motais**, présentée par M. Maurice Fontaine.

La quantité de sodium échangeable renouvelée par heure pour un Téléostéen euryhalin *Platichthys flesus flesus* varie de 18 à 27 % en eau de mer et de 0,6 à 0,9 % en eau douce. Grâce à un enregistrement continu, il a été possible de montrer que l'adaptation suivant le passage d'eau de mer en eau douce est très rapide (environ 1 h). Dans le sens eau douce-eau de mer, l'adaptation est relativement lente (plus de 30 h).

La concentration du milieu intérieur d'un poisson reste approximativement stable, aussi bien dans le cas d'un poisson d'eau douce (milieu hypotonique) que dans celui d'un poisson d'eau de mer (milieu hypertonique). Schématiquement, ce poisson constitue donc avec le milieu dans lequel il vit un système en équilibre. Ce système ne peut être en état stationnaire que si l'épithélium branchial, qui est la membrane séparant les compartiments, est le siège d'échanges de sodium de même intensité dans les deux sens. La mesure de ces échanges nécessite l'utilisation d'un indicateur nucléaire. Diverses techniques ont été préconisées pour les évaluer [3] à [6].

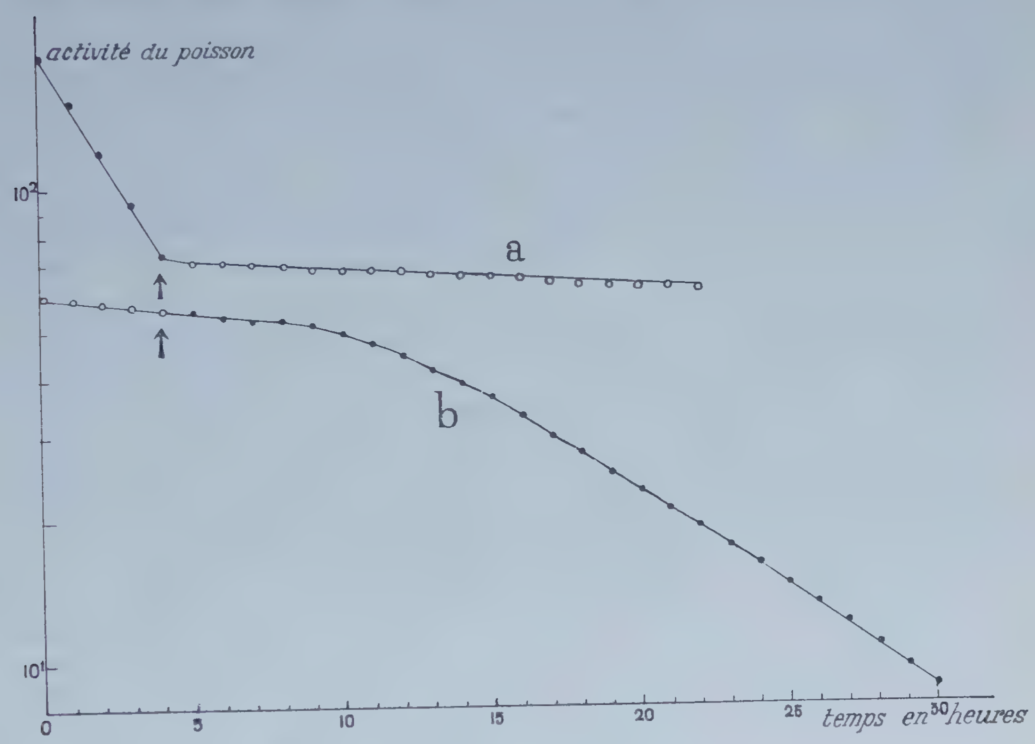
La méthode de Mullins [6], la seule applicable à la fois à des animaux d'eau douce et d'eau de mer, consiste à introduire du radiosodium dans l'eau d'un aquarium contenant des poissons de petites tailles et à sacrifier, à des intervalles déterminés, des lots d'animaux pour en mesurer la radioactivité.

Mullins donne pour *Gasterosteus*, poisson euryhalin, des vitesses de renouvellement de l'ordre de 1 % par heure du sodium échangeable lorsqu'il vit en eau douce et de 20 % par heure lorsqu'il est adapté à l'eau de mer.

Pour éviter les variations statistiques inhérentes à l'utilisation d'un grand nombre de poissons, nous avons mis au point une technique qui permet de mesurer directement et de façon continue sur un seul animal la vitesse de renouvellement du sodium échangeable, aussi bien en eau douce qu'en eau de mer. Nous avons utilisé un poisson plat parfaitement euryhalin, *Platichthys flesus flesus* Linné. Le radiosodium est introduit dans le poisson, soit par absorption pendant un séjour de 6 à 8 h dans une eau de mer marquée au ^{24}Na, soit plus simplement par injection intramusculaire.

Le pleuronecte est ensuite placé dans un aquarium en circuit ouvert (le compartiment extérieur est alors pratiquement infini par rapport au milieu intérieur) et maintenu sur le fond dans des conditions de géométrie constante par rapport au scintillateur pendant toute la durée de la manipulation.

L'activité du radiosodium est enregistrée de façon continue. Des études théoriques [Morel et Maetz (7)] montrent qu'on obtient dans ces conditions une courbe de « décharge » exponentielle du type $C = C_0 e^{-\lambda t}$, où C_0 représente la concentration de l'indicateur dans le poisson au début de la période de mesure; C, la concentration de l'indicateur au temps t, et λ, le décrément logarithmique, c'est-à-dire la fraction de sodium échangeable renouvelée par heure (on le mesure par la pente de la droite obtenue en coordonnées semi-logarithmiques).



Courbes de « décharge radioactive » obtenues par enregistrement continu (après correction de la décroissance du ^{24}Na) :

a. avec un poisson adapté à l'eau de mer et passé brusquement en eau douce au temps $t = 4$ h;

b. avec un poisson adapté à l'eau douce et passé brusquement en eau de mer au temps $t = 4$ h.

En ordonnée : la radioactivité en coups par minute (échelle logarithmique);

En abscisse : le temps en heures.

● Poisson en eau de mer; ○ Poisson en eau douce.

Cette technique nous a permis d'obtenir les résultats expérimentaux préliminaires suivants :

1° Le taux de renouvellement horaire pour des *Platichthys* adaptés à l'eau de mer varie de 18 à 27 % (23 mesures). Ces taux varient en fonction de plusieurs facteurs qui seront analysés dans un travail ultérieur, notamment la saison et « l'effet de choc ».

2° En eau douce, ce taux oscille entre 0,6 et 0,9 % (17 mesures).

La fraction renouvelée par heure est donc 25 fois plus élevée en eau de mer qu'en eau douce (résultat très comparable à celui obtenu par Mullins sur *Gasterosteus*).

3° Mais l'intérêt principal de notre méthode est de pouvoir étudier commodément les variations de ce taux de renouvellement lors d'un changement brusque de salinité. Deux types d'expériences ont été réalisés :

a. Pendant une période de 3 à 4 h on enregistre le taux de renouvellement du sodium chez des animaux adaptés à l'eau de mer, puis on remplace brutalement l'eau de mer par de l'eau douce tout en continuant l'enregistrement.

La courbe *a* (*fig.* 1) illustre l'une des 11 expériences réalisées dans ces conditions. On constate que l'adaptation est très rapide puisqu'en moins d'une heure le taux de renouvellement tombe de 20 à 1 %.

b. Pendant une période de 3 à 5 h, on enregistre le taux de renouvellement du sodium chez des animaux adaptés à l'eau douce puis on remplace l'eau douce par de l'eau de mer et l'on continue l'enregistrement pendant 30 h.

La courbe *b* (*fig.* 1) reproduit l'un des 15 résultats semblables obtenus dans ces conditions. Il apparaît qu'après passage d'eau douce, en eau de mer l'adaptation est relativement lente. Après 30 h, le taux de renouvellement caractéristique des poissons adaptés à l'eau de mer n'est pas encore atteint.

La comparaison des variations du taux de renouvellement du sodium consécutif au passage d'un poisson euryhalin d'eau de mer en eau douce et inversement, montre que les phénomènes d'adaptation se déroulent très différemment selon le sens du changement de milieu. En eau de mer, le flux de sortie de sodium est un processus de transport actif alors qu'en eau douce il s'agit simplement d'un flux de diffusion passive le long du gradient de concentration. Il n'est pas impossible que la stimulation de ce transport actif, endothermique, s'effectue plus lentement que son inhibition, ce qui expliquerait la différence constatée entre ces deux types d'adaptation.

Des expériences sont actuellement en cours pour préciser le déterminisme de ces adaptations.

(1) Travail entrepris avec l'aide financière du Centre Scientifique de Monaco.

(2) A. Krogh, *Z. Vergl. Physiol.*, 24, 1937, p. 656.

(3) D. K. Meyer, *Amer. J. Physiol.*, 165, 1951, p. 580.

(4) J. Maetz, *J. Physiol.*, 48, 1956, p. 1085.

(5) J. Maetz et M. Julien, *Nature*, 189, 1961, p. 152.

(6) L. J. Mullins, *Acta Phys. Scandinav.*, 21, 1950, p. 303.

(7) F. Morel et J. Maetz, in *Génie atomique*, Bibliothèque des Sciences et Techniques nucléaires.

(*Laboratoire du Musée Océanographique, Monaco.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Possibilité d'un fonctionnement dissemblable des ovaires pendant la gestation chez la Truie* [1]. Note (*) de M. **François du Mesnil du Buisson**, présentée par M. Robert Courrier.

L'hystérectomie totale ou partielle pendant le cycle œstrien, chez la Truie, nous a appris que la présence d'une partie au moins de l'utérus est nécessaire à la régression périodique des corps jaunes des deux ovaires et qu'un petit fragment de corne utérine assurait seulement la régression unilatérale des corps jaunes de l'ovaire adjacent aboutissant à un état fonctionnel dissemblable des deux ovaires [2], [3].

Peut-on provoquer des phénomènes semblables pendant la gestation?

Dans une première série expérimentale, nous avons constaté que la présence d'une corne non gravide prévenait l'installation de la gestation à partir du 14e jour du cycle.

Dans une deuxième série, en réduisant la taille ou en fendant la corne non gravide, nous avons retrouvé la dissymétrie dans le fonctionnement des deux ovaires.

Les interventions ont été réalisées sur des truies nullipares de race Large White pesant entre 100 et 130 kg.

1. *Gestation unilatérale.* — La corne gauche a été séparée du tractus génital au niveau du corps de l'utérus. La partie cervicale a été suturée par un surjet enfouissant, tandis que l'extrémité de la corne utérine a été laissée béante.

Cette intervention prévient la montée des spermatozoïdes dans la corne gauche et le passage éventuel des œufs fécondés de la corne droite.

Sur 27 truies ainsi traitées, 56 accouplements n'ont abouti qu'à quatre gestations seulement (dans ces quatre cas, on a noté une dissymétrie importante dans la ponte des deux ovaires et l'on peut considérer ces quatre animaux comme formant un lot particulier).

On peut donc affirmer qu'en règle générale, une gestation unilatérale n'est pas possible chez la Truie. Cependant on constate que ni la fécondation, ni le développement embryonnaire précédant la formation de la vésicule allantoïde ne sont entravés par la présence de cornestérile.

Nos recherches précédentes [3], montrent que la présence d'une corne vide entraîne la régression des corps jaunes qui sont nécessaires chez la Truie pendant la gestation [4]. Pour préciser le moment où la présence de la corne stérile entraîne la cessation de la gestation, nous avons pratiqué, dans une deuxième intervention, l'ablation de cette corne dans les jours suivant l'accouplement.

Si l'ablation de la corne non gravide est effectuée avant le 14e jour qui suit l'œstrus fécond, les corps jaunes persistent et la gestation se pour-

suit 9 fois sur 11; si l'ablation est faite après le 16e jour, la gestation ne peut se produire.

L'intervention de la corne stérile sur les corps jaunes se situe donc au moment où commence l'involution du corps jaune sur une truie non fécondée, c'est-à-dire entre le 14e et le 16e jour du cycle, ce qui conduit à penser à un rôle actif de l'utérus dans la régulation de la durée du cycle œstrien.

2. *Hystérectomie partielle.* — *a.* Si l'on pratique, en même temps que l'isolement chirurgical de la corne gauche, l'ablation de la plus grande partie de cette corne, en laissant seulement un morceau de 15 à 20 cm, la gestation a lieu 6 fois sur 11. Mais à l'abattage pratiqué entre 55 et 70 jours de gestation, on constate que, dans 4 cas sur 6, les corps jaunes ont persisté seulement du côté de la corne gravide.

b. Si l'isolement de la corne gauche s'accompagne de l'ouverture longitudinale de cette même corne suivant la ligne antimésométriale, la gestation s'établit et se maintient normalement mais, à l'abattage, on s'aperçoit, comme précédemment, que seul l'ovaire du côté gestant possède des corps jaunes, alors qu'ils ont complètement régressé du côté gauche. Chez la truie cyclique, l'ablation d'une corne en même temps que l'ouverture longitudinale de l'autre aboutit du reste exactement au même résultat (14 cas sur 17) en dehors de toute gestation.

Ainsi une corne sans fœtus entraîne, entre le 14e et le 16e jour, la cessation de la gestation; cette corne agit par action lutéolytique et non par action directe sur le fœtus, car l'injection quotidienne de 200 mg de progestérone est capable de prolonger la gestation unilatérale (8 truies traitées abattues après 30 jours de gestation); de plus, on sait que les corps jaunes de la Truie peuvent être maintenus très longtemps par l'injection d'œstrogène durant une courte période du cycle ([5]), ([6]). Or certains résultats préliminaires semblent montrer que l'injection d'œstrogène contrecarre l'action néfaste de la corne stérile sur le corps jaunes et la gestation. Il est donc possible que la corne stérile ait une action sur le corps jaune par l'intermédiaire d'une modification de la balance œstrogénique.

D'autre part un morceau de corne sans fœtus est capable de n'agir que sur « son » ovaire. Ceci confirme l'action de l'utérus mais, en outre, précise qu'il agit directement d'abord sur l'ovaire situé du même côté, ce qui suppose, quel que soit le mode d'action, une relation directe nerveuse ou vasculaire (du type porte) entre l'ovaire et la corne correspondante. Une telle relation existe peut-être dans d'autres espèces : chez le Cobaye notamment, quoique R. Deanesly ([7]) n'ait pas trouvé de différences entre les corps jaunes au 21e jour de gestation unilatérale (Communication personnelle).

A notre connaissance, seul le Porc-épic ([8]) possède un mécanisme entraînant la disparition unilatérale des corps jaunes pendant la gestation; mais l'existence de deux générations de corps jaunes dans cette espèce constitue une particularité qui éloigne encore son cas de celui de la Truie.

En résumé une gestation unilatérale n'est pas possible chez la Truie quand une corne « stérile » est présente, alors que si le morceau de corne utérine stérile est réduit à 15 ou 20 cm, la régression des corps jaunes se limite au côté « stérile » sans nuire à la grossesse. Nous avons donc obtenu un fonctionnement dissemblable des ovaires au cours de la gestation comme nous l'avions réalisé par hystérectomie partielle, au cours du cycle.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) Avec la collaboration technique de A. Locatelli.

(2) F. du Mesnil du Buisson et L. Dauzier, *Ann. Zootech.*, 1959, suppl., p. 147.

(3) F. du Mesnil du Buisson, *Ann. Biol. Anim. Bioch. Biophys.*, 1, 1961, p. 105.

(4) F. du Mesnil du Buisson et L. Dauzier, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 311.

(5) Y. Nishikawa et Y. Waide, *Bull. Nat. Inst. agric. Sc.*, série G, 1958, p. 35.

(6) F. du Mesnil du Buisson, 1961 (sous presse).

(7) R. Deanesly (Communication personnelle), 1961.

(8) H. W. Mossman et I. Judas, *Amer. J. Anat.*, 85, 1949, p. 1.

(*Station de Physiologie animale, C. N. R. Z., Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.*)

BIOLOGIE. — *Les variations de la teneur en acide désoxyribonucléique au cours de la pupaison chez* Drosophila melanogaster [1]. Note (*) de Mlle **Marie-Madeleine Neulat**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Nigon et Daillie [2] ont étudié la synthèse de l'acide désoxyribonucléique (ADN) au cours du développement larvaire de *Drosophila melanogaster* en dosant le désoxyribose par la méthode de Burton. Ils ont ainsi mis en évidence l'existence d'une relation allométrique entre le poids des larves et leur teneur en ADN. Dans les dernières heures de la vie larvaire, la croissance cesse tandis que la synthèse d'ADN se poursuit.

L'application de la méthode de Burton au dosage de l'ADN des pupes s'est avérée présenter certaines difficultés. Pour cette raison, ces recherches ont été poursuivies, à ce stade de la vie de l'animal, au moyen du dosage des bases de l'ADN.

Matériel et méthodes. — Les Drosophiles étudiées appartiennent à la souche *sauvage Lyon* et sont élevées selon une technique standard par groupes de 25 dans un même tube [3].

Les animaux sont prélevés à quatre âges différents : à la fin du développement larvaire (115 h après la ponte) puis au début, au milieu et à la fin de la pupaison (respectivement 125, 160 et 210 h après la ponte) : ils sont répartis, pour chacun de ces âges, en six lots de 100 individus. Après broyage dans l'alcool glacé, délipidation et extraction de l'acido-soluble, l'ensemble ARN-ADN est extrait à trois reprises différentes, durant 1 h 30 mn chaque fois, par NaCl à 10 % à une température de 100°C.

On ramène ensuite à 0° et à pH 1 ce qui détermine la précipitation des acides nucléiques. Après centrifugation, le culot est traité par la potasse 0,3 N pendant 18 h à 37°C, ce qui produit une dégradation de l'ARN. Puis l'ADN est reprécipité à pH 1 à 0°C. Il est enfin dissous dans un petit volume de bicarbonate de sodium à 2 ‰ neutralisé. Après dilution par des quantités connues d'adénine et de thymine ^{14}C, l'ADN est soumis à une hydrolyse formique; puis, l'adénine et la thymine sont purifiées et séparées par une électrophorèse à pH neutre suivie de chromatographie [4]. Les quantités respectives de chaque base sont ensuite déterminées par spectrophotométrie dans l'ultraviolet. Leurs activités spécifiques sont déterminées au moyen d'un compteur sans fenêtre à circulation.

Résultats. — Les résultats sont rapportés dans le tableau ci-dessous. Chaque nombre représente la moyenne des six mesures effectuées pour

Stade.	mμmoles d'adénine par individu.	mμmoles de thymine par individu.	Rapport A/T.
Larves âgées de 110-115 h	0,539 ± 0,010	0,526 ± 0,010	1,02 ± 0,03
Pupes de 120-125 h	0,615 ± 0,030	0,593 ± 0,036	1,04 ± 0,06
» 155-160 h	0,668 ± 0,019	0,644 ± 0,020	1,04 ± 0,04
» 205-210 h	0,438 ± 0,028	0,444 ± 0,015	0,97 ± 0,04

chaque âge; les intervalles de confiance correspondants ($\pm 2\sigma$) ont été indiqués.

Conclusions. — Il apparaît que depuis la fin de la vie larvaire jusqu'à la fin de la pupaison le rapport A/T conserve une valeur sensiblement égale à l'unité. Bien que les autres bases n'aient pas été dosées, on peut sans doute conclure de cette observation que la composition de l'ADN reste constante durant cette période de la vie de l'animal. Dans ces conditions, la quantité des bases dosées peut être considérée comme proportionnelle à la quantité d'ADN présente.

2° Si l'on admet cette constance dans la composition de l'ADN, on doit en conclure que la quantité d'ADN continue à croître durant la première moitié de la vie pupale. Cette synthèse d'ADN, qui ne s'accompagne d'aucun accroissement pondéral de l'animal, semble poursuivre la phase de synthèse active d'ADN décrite par Nigon et Daillie à la fin de la période larvaire; toutefois la vitesse de synthèse est considérablement réduite. On ne saurait affirmer si cette réduction traduit une diminution effective de la vitesse avec laquelle s'effectue la synthèse d'ADN, ou si elle résulte de l'entrée en jeu des processus destructifs caractéristiques de la métamorphose. En effet, la variation dans la quantité totale d'ADN nous informe seulement sur la résultante de ces deux processus antagonistes.

3° La fin de la pupaison montre une décroissance de la quantité d'ADN. On peut supposer que cette décroissance tient d'une part à l'arrêt des processus de division, d'autre part à la prépondérance des processus d'histolyse (dans le tissu adipeux par exemple) ainsi qu'à la sclérification de certains organes comme les ailes. On notera toutefois que la quantité totale d'ADN semble inférieure chez les pupes âgées à la quantité présente chez les larves les plus évoluées. Cette constatation paraît quelque peu surprenante si l'on considère que, d'après les données courantes, les images possèdent des cellules plus petites, en nombre plus élevé que celles des larves. On s'attendrait donc à y trouver une quantité d'ADN supérieure, à moins que la teneur moyenne en ADN pour chaque noyau soit supérieure chez la larve à ce qu'elle est chez l'adulte.

(*) Séance du 17 juillet 1961.

(1) Travail accompli avec l'aide du Commissariat à l'Énergie atomique (contrat n° 3519).

(2) V. Nigon et J. Daillie, *Biochim. Biophys. Acta*, 29, 1958, p. 246.

(3) J. David, *Bull. Biol. France et Belg.*, 89, 1955, p. 147.

(4) J. Daillie et M. M. Neulat, *Biochim. Biophys. Acta*, 1961 (sous presse).

(*Laboratoire de Zoologie expérimentale, Faculté des Sciences de Lyon.*)

BIOLOGIE. — *Auto- et homogreffes de testicule mûr chez le Cobaye. Activité physiologique du greffon.* Note (*) de M. **Norbert Kuhlmann**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

L'homogreffe et l'autogreffe de testicule dans le thymus de Cobaye adulte réussit dans une proportion importante de cas, dans une moindre proportion dans la thyroïde. Chez l'hôte castré, le greffon, composé parfois presque exclusivement de glande interstitielle, maintient les caractères sexuels secondaires.

Méthode expérimentale. — 50 transplantations de fragments de testicule de Cobaye mûr, dont 38 homo-implantations, sont pratiquées dans le thymus (40 cas) et dans la thyroïde (10 cas) de Cobaye mûr. 35 animaux sont castrés dans les 10 jours qui suivent l'intervention. Les autopsies sont échelonnées à des délais variables : 17 plus de six mois après l'intervention, dont 4 au bout d'un an.

Résultats expérimentaux. — La lignée spermatogénétique involue rapidement après la transplantation. Au bout de 10 jours l'aspect du greffon est celui d'un testicule ectopique. Il subit pendant deux mois une lente involution; le diamètre des tubes sertoliens diminue et les cellules interstitielles sont rares. La castration n'entraîne pas à ce stade précoce de modification de l'implant. Les Cobayes castrés sont apathiques et leurs vésicules séminales sont atrophiées (3,5 cm de longueur en moyenne contre un chiffre normal de 6 cm pour des animaux du même âge et 3 mm de large contre 6 mm).

Chez les animaux dont un testicule est laissé en place, la greffe intrathymique se développe ensuite progressivement. Les cellules de Leydig sont relativement rares et leur surface moyenne ($80\,\mu^2$) correspond sensiblement à la normale.

Chez les animaux castrés la glande diastématique s'hypertrophie et compose après trois mois les 2/3 ou plus du volume du greffon. La surface moyenne des cellules interstitielles atteint $140\,\mu^2$. De nombreux capillaires vascularisent les lobules interstitiels. Les tubes sertoliens sont disséminés dans ce parenchyme glandulaire.

Les Cobayes récupèrent une activité et une combativité normales.

Après un an, le tissu testiculaire greffé forme une masse arrondie et compacte d'un diamètre de 3 à 5 mm, dont la plus grande surface mesurée planimétriquement peut atteindre 10 fois celles des transplants récents et dont les 2/3 sont composés de cellules endocrines plus volumineuses que la normale. Les dimensions des vésicules séminales sont peu inférieures à celles des témoins (9 cm de long en moyenne au lieu de 10 cm et 9 mm de large contre 10 mm à leur base d'implantation pour des animaux de 900 g).

L'activité des animaux, leur libido et leur comportement à l'égard des femelles en rut sont normaux.

Le thymus prête sa vascularisation à l'implant. Il n'y a aucune barrière scléreuse entre lui et la greffe. Son involution n'est pas accélérée.

La proportion des greffes intra-thymiques réussies est d'environ 60 % quel que soit l'âge de l'implant ou sa nature homo- ou autoplastique. Les échecs dépendent des conditions initiales de l'expérience et ne paraissent pas imputables à des facteurs immunologiques.

Les greffes testiculaires intra-thyroïdiennes n'ont réussi que dans 30 % des cas. Dans deux cas de greffe datant respectivement de huit mois et un an chez les sujets castrés, la disparition des tubes séminifères est presque complète, laissant de ce fait la glande diastématique sous forme d'un important parenchyme. L'aspect du tissu thyroïdien est identique à celui du lobe témoin.

Conclusion. — L'homogreffe et l'autogreffe de testicule dans le thymus chez le Cobaye adulte réussit dans une proportion importante de cas, dans une moindre proportion dans la thyroïde. Après une période d'atrophie de deux mois, l'implant s'accroît. Il prend l'aspect du testicule ectopique. Chez le castrat, la glande interstitielle se développe considérablement et même presque exclusivement lorsqu'il s'agit de greffe intra-thyroïdienne. Elle acquiert une architecture endocrinienne caractéristique et permet un développement normal des caractères sexuels secondaires (vésicules séminales, libido).

Il ressort de ces constatations :

1° que la glande interstitielle peut se développer et fonctionner sans qu'intervienne de synergie avec les éléments des tubes séminifères, singulièrement avec les éléments sertoliens;

2° que l'hormone mâle n'exerce aucune action perceptible, même dans les conditions de contact entre les parenchymes, ni sur le thymus, ni sur la thyroïde.

(*) Séance du 17 juillet 1961.

(*Institut d'Histologie et Clinique Chirurgicale A, Faculté de Médecine, Strasbourg.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *La survie d'explants de Planorbes* (Australorbis glabratus) *en milieu synthétique, antiseptique et nutritif*. Note (*) de Mlle **Jacqueline Benex**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

La survie de tentacules de Planorbes en vue d'études parasitologiques est obtenue d'une manière régulière, d'après la méthode de J.-André Thomas, pendant au moins trois semaines dans un milieu composé d'une solution physiologique équilibrée et d'une solution nutritive, additionnée d'antibiotiques choisis pour leur innocuité vis-à-vis des Planorbes eux-mêmes.

Nous avons envisagé d'introduire dans les méthodes applicables à la Parasitologie la mise en survie d'organes appartenant soit à l'hôte définitif, soit à l'hôte intermédiaire et leur infestation *in vitro*. Des tentacules de planorbes en survie serviront à l'étude de l'infestation par schistosomes. Le choix du tentacule s'est imposé par la facilité de sa section, la présence d'un épithélium cilié servant de critère de survie et la pénétration préférentielle des miracidiums dans cet organe.

Dans ce but, nous avons adopté la méthode d'André Thomas, simple, n'exigeant qu'une stérilité relative et permettant une survie assez prolongée, de préférence aux méthodes de cultures de tissus.

Le milieu de survie décrit par André Thomas doit comprendre trois éléments : une solution physiologique synthétique tamponnée, des antibactériens, une solution nutritive. La solution physiologique correspondant aux besoins des tentacules doit se rapprocher du milieu interne des *Australorbis* Florkin [2]; ne pas dépasser les limites de toxicité fixées pour les Planorbes vivants, Deschiens [3]; être équilibrée, tamponnée, ajustée à pH 7,6 et stérilisée. Pour les antibactériens, après de nombreux essais préliminaires portant sur la nature et la concentration, nous recourons à un mélange de colimycine à la dose de 80 ml et de tétracycline à 50 ml; les antibiotiques et antimycosiques utilisés habituellement dans les cultures de tissus s'étant avérés extrêmement toxiques pour nos explants. Notre solution nutritive, outre du glucose, contient des acides aminés fournis par une solution d'hydrolysat de caséine, préférée à la lactalbumine et additionnée de glycocolle; des éléments soufrés apportés par la cystine, un complexe vitaminique sous forme d'extrait de levure de l'Institut Pasteur et d'acide ascorbique. A ces éléments fondamentaux, l'addition d'adénosine tri-phosphate aussi bien que d'extraits totaux de Planorbes, utilisés à des concentrations variées n'a conduit qu'à la dédifférenciation structurale accélérée ou à la mort presque immédiate des explants; par contre, de bons résultats sont obtenus par l'emploi d'extraits musculaires de Planorbes préparés par broyage sous congélation, additionnés de sang total des mollusques et ajoutés au milieu dans la proportion optimale de 10 % (tableau).

Solution physiologique (3 parties).

Solution A.				Solution B.	Solution C.
NaCl......	3,25 g °/₀₀		Préparée en solution stock à double concentration et stérilisée par filtration	Gluconate de calcium (2,40°/₀₀) préparé en ampoules stériles dosées pour 250 ml de milieu final	Bicarbonate de sodium (0,20 g °/₀₀) additionné de rouge de phénol et préparé en ampoules stériles dosées pour 250 ml de milieu final
KCl.......	0,25 »				
$MgSO_4$....	0,08 »				
HNa_2PO_4..	0,10 »	(*)			
H_2KPO_4...	0,02 »	(*)			

(*) Dissous à part.

Solution nutritive (4 parties).

Solution D.	Solution E.			Solution F.	Solution G.
Glucose (1 g °/₀₀) préparé en ampoules stériles	Caséine.....	0,50 g °/₀₀	Préparée en solution stock concentrée 25 fois, stérilisée par filtration et ramenée à la neutralité par NaOH N/10	Extr. de levure (1 g°/₀₀) préparé en ampoules stériles	Extr. musculaire + sang total de Planorbe préparé stérilement
	Cystine......	0,20 »			
	Glycocolle...	0,20 »			
	Acide ascorbique.....	0,02 »			

De telles solutions sont conservées à la glacière.

La solution contenant les antibiotiques est préparée extemporanément.

Le milieu final est préparé par 250 ml à chaque fois, en mélangeant les solutions dans l'ordre suivant : solution A, 125 ml + E. D. stérile 106 ml; solutions B et C, une ampoule; solution D, 1 ml; solution E, 10 ml; solution F, 0,25 ml; antibiotiques, 1 ml. Le pH final est ajusté à 7,6 par addition de NaOH N/10. L'extrait musculaire est introduit directement dans chaque tube de survie (0,5 ml pour 5 ml).

Chaque tentacule est mis en survie dans 5 ml de milieu en tube à lamelle bouché au caoutchouc, préféré aux boîtes de Pétri afin d'éviter les modifications de pH. Le changement de milieu est effectué, en général, tous les jours, en tout cas, dès acidification. Pour diminuer la contamination du milieu de survie, compte tenu de la sensibilité souvent très grande de l'*Australorbis* aux antibactériens et aux antibiotiques, Seneca et Bergendahl [4] et après plusieurs essais portant sur l'effet de divers antiseptiques, notre choix s'est porté, pour une désinfection préalable du Planorbe entier, sur une immersion de 10 mn dans une solution de furadoïne saturée et filtrée. Après rinçage à l'eau stérile, l'explant, constitué par le tentacule en extension est sectionné près de sa base d'un coup de ciseaux rapide et net, prélevé à la pipette Pasteur rodée et lavé dans la solution saline de survie repris et introduit dans le tube où se poursuivra l'évolution morphologique.

La cicatrisation s'opère en quelques heures; les tentacules isolés sont doués d'une mobilité très vive : ils nagent rapidement grâce à leurs cils vibratils. Les mouvements musculaires spontanés sont nombreux pendant la première semaine, puis seules subsistent les contractions provoquées

par une excitation, elles disparaissent peu à peu en même temps que s'installe la dédifférenciation structurale. Celle-ci s'amorce vers le 15e jour puis devient profonde, corrélative de la dégénérescence des structures internes; les muscles perdent peu à peu leur striation, l'explant diminue de volume tend à prendre la forme sphérique tout en conservant une certaine mobilité. La mort survient au cours de la quatrième semaine.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) J.-A. Thomas, *Comptes rendus*, 213, 1941, p. 85 et 252 et 225, 1947, p. 148; J.-A. Thomas et I. Borderioux, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 963 et *Arch. Anat. micr.*, 37, 1948, p. 263; J.-A. Thomas, *Exposés actuels de Biologie cellulaire*, 1961 (sous presse); voir *Introduction à l'étude de la survie.*

(2) M. Florkin, *Bull. Soc. roy. Sc. Liège*, nº 5, 1943, p. 301.

(3) R. Deschiens, *Bull. Soc. Path. exot.*, 47, 1954, p. 915.

(4) H. Seneca et E. Bergendahl, *Antibiot. and Chemother.*, 5, 1955, p. 735.

(*Institut Pasteur, Service de Parasitologie et Laboratoire de Biologie cellulaire.*)

BIOLOGIE CELLULAIRE. — *Incorporation d'uridine tritiée dans l'ovaire de Grillon.* Note (*) de Mme **Colette Séréno** et M. **Michel Durand**, présentée par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

Le métabolisme des acides nucléiques a précédemment été étudié dans l'ovaire de Grillon à l'aide de thymidine et d'adénosine tritiées. Afin de compléter les données sur l'activité de l'acide ribonucléique (ARN), nous avons employé cette fois l'uridine tritiée.

Matériel et méthodes. — Ce travail a été effectué sur des femelles de *Gryllus bimaculatus* adultes. L'uridine ^{3}H a été administrée sous forme d'injection abdominale après anesthésie au CO_2. Chaque animal reçoit en une seule dose 18 μC de la solution d'uridine tritiée (activité spécifique, 0,62 C/mM). Les animaux sont disséqués 24 h après l'injection. Les gonades sont prélevées. Les techniques histologique et autoradiographique ont déjà été décrites ([1]), ([2]).

A. *Fraction acidosoluble.* — Les préparations qui n'ont pas été traitées par l'acide perchlorique froid avant le dépôt de l'émulsion montrent une forte radioactivité nucléaire dans les *cellules folliculeuses* avant la période de vitellogenèse. Au moment de la synthèse du vitellus, la radioactivité s'étend au cytoplasme de ces cellules.

Les *ovocytes*, peu avant la vitellogenèse et au début de celle-ci, présentent une importante densité de grains d'argent réduit, particulièrement au niveau de la vésicule germinative. Le hyaloplasme des ovocytes, encore que très fortement pyroninophile, est beaucoup moins marqué.

B. *Incorporation dans les cellules folliculeuses.* — *Pendant toute la période de grand accroissement cytoplasmique de l'ovocyte*, les cellules folliculeuses forment une assise unistratifiée. Leur taille ne permet pas de faire une distinction nette entre nucléole et chromosomes. L'ensemble du territoire nucléaire est fortement radioactif et contraste avec le cytoplasme peu marqué. Ceci est observable dans toutes les cellules folliculeuses qui, à ce stade précoce, font preuve d'un synchronisme parfait. La radioactivité n'est pas réduite par la DNase, mais disparaît complètement après la RNase et après la réaction de Feulgen. Il semble donc que la totalité du marquage soit due à une synthèse d'ARN. Le temps d'incorporation de 24 h adopté ici ne permet pas d'affirmer que l'ARN est tout d'abord synthétisé dans le noyau, puis transféré dans le cytoplasme, comme cela a été décrit chez la Drosophile ([3]). Cependant, nos observations ne vont pas à l'encontre de cette hypothèse par ailleurs confirmée par des temps d'incorporation courts après injection d'adénosine ([4]).

Au cours de la vitellogenèse, les cellules folliculeuses deviennent le siège d'un actif métabolisme protéique. Elles présentent un fonctionnement

asynchrone ([5]) reflété par la répartition de la radioactivité. On constate que, dans un même follicule, certains noyaux ou groupes de noyaux sont très fortement marqués, tandis que les noyaux voisins, présentant le même aspect, n'ont pas incorporé le précurseur. Le marquage est fortement réduit ou éliminé par la DNase, il n'est pas notablement affecté par la RNase. Il faut donc admettre que, dans ces cellules subissant une endopolyploïdisation et synthétisant l'acide désoxyribonucléique (ADN) par cycles successifs, une partie de l'uridine, précurseur d'ARN, a été détournée au profit de l'ADN. La conversion d'uridine en précurseur d'ADN a déjà été mentionnée ([6]).

Parallèlement à cette forte radioactivité chromosomique, on observe un marquage encore plus important des nucléoles. La densité des grains d'argent est particulièrement nette à la périphérie de cet organite, au contact des chromosomes. Ceci rappelle l'intense marquage noté par Sirlin et Jacob ([7]) au niveau des interfaces plasmosomes-chromatine chez la Drosophile. La radioactivité nucléolaire n'est pas sensible à la DNase, elle est complètement éliminée par la RNase, sauf dans quelques cas où l'association étroite entre chromosomes et nucléole permet de penser que la radioactivité périphérique résiduelle est due à l'ADN des chromosomes. Le cytoplasme des cellules folliculeuses a fortement incorporé le précurseur et sa radioactivité est du même ordre que celle des noyaux qui ont utilisé l'uridine. Il s'agit d'une synthèse d'ARN, car le marquage disparaît totalement après la RNase ou l'hydrolyse chlorhydrique, mais n'est pas affecté par la DNase.

On peut ainsi faire une nette distinction entre l'activité métabolique des cellules folliculeuses avant et pendant la vitellogenèse. Dans la première période, l'uridine est exclusivement incorporée dans l'ARN, surtout dans l'ARN nucléaire, et ceci de façon homogène pour toutes les cellules d'un même follicule. Dans la seconde période, les cellules folliculeuses utilisent l'uridine pour la synthèse de l'ADN, mais cette synthèse ne s'effectue pas de manière synchrone dans tous les noyaux. Enfin, tous les nucléoles sont extrêmement actifs au moment de la sécrétion du vitellus : les synthèses protéiques s'accompagnent d'une importante synthèse d'ARN nucléolaire.

C. *Incorporation dans l'ovocyte. — Pendant la période de grand accroissement cytoplasmique*, le noyau de l'ovocyte subit des modifications profondes. Les chromosomes deviennent Feulgen négatifs et présentent les affinités tinctoriales de l'ARN, tandis que le nucléole se colore moins intensément par la pyronine. Après injection d'uridine ^{3}H, on observe au sein de la vésicule germinative un très intense marquage surtout concentré au-dessus des structures chromatiniennes pyroninophiles. Ce fait est d'autant plus notable que rien de comparable ne s'obtient avec la thymidine chez le Grillon ([5]) ou chez la Drosophile ([8]). Il est en contradiction avec l'inertie du noyau de l'ovocyte constatée par King et Burnett chez cette Mouche après injection d'uridine ^{3}H ([3]). Ni la RNase, ni la DNase n'éli-

minent totalement la radioactivité qui ne disparaît qu'après une hydrolyse chlorhydrique (HCl 1 N, 6 mn à 60°C). Il est difficile de préciser la nature de la molécule dans laquelle s'est engagée l'uridine, la nature même de l'ADN constitutif de ces chromosomes Feulgen négatifs et pyroninophiles étant énigmatique. A ce stade, le nucléole n'incorpore pas l'uridine, il disparaîtra bientôt, avant même que ne s'estompent complètement les structures chromatiniennes de l'ovocyte. Le suc nucléaire est par contre fortement radioactif, le marquage peut être entièrement attribué à l'ARN puisqu'il ne résiste pas à l'action de la RNase. Il en va de même pour le cytoplasme de l'ovocyte dont la radioactivité est totalement supprimée par la RNase.

Tout à fait au début de la vitellogenèse, l'activité de la vésicule germinative et celle du cytoplasme de l'ovocyte sont comparables à celles de la période précédente. Puis les constituants du noyau semblent se diluer, aucune radioactivité n'est plus visible à leur niveau. Alors même que les réserves s'accumulent, le noyau de l'ovocyte devient inerte. Le cytoplasme montre un marquage discret qui souligne d'un réseau polygonal les plaquettes vitellines en formation et ne résiste pas à l'action de la RNase.

Il existe donc une nette dysharmonie entre l'activité métabolique du noyau des cellules folliculeuses et celle du noyau de l'ovocyte. Ce dernier n'entre en période d'inertie que lorsque la sécrétion du vitellus a commencé. Auparavant, et tandis que le nucléole vrai est en voie de dégénérescence, le suc nucléaire accumule l'uridine dans l'ARN et paraît fonctionner dans son ensemble comme le ferait le nucléole d'une cellule engagée dans des synthèses protéiques.

(*) Séance du 17 juillet 1961.

(1) C. Séréno et M. Durand, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2242.
(2) A. Ficq, *Arch. Biol.*, 66, 1955, p. 509-524.
(3) R. C. King et R. G. Burnett, *Science*, 129, 1958, p. 1674-1675.
(4) M. Durand et C. Séréno (sous presse).
(5) M. Durand, *Exper. Cell Res.*, 15, 1958, p. 257-259.
(6) M. Friedkin et R. de Wayne, *J. Biol. Chem.*, 220, 1956, p. 653-660.
(7) J. L. Sirlin et J. Jacob, *Exper. Cell Res.*, 20, 1960, p. 283-293.
(8) V. Nigon et J. Nonnenmacher, *Develop. Biol.*, 3, 1961, p. 210-224.

(Laboratoire de Physique atomique et moléculaire, Collège de France et Laboratoire de Biologie animale, S. P. C. N., Paris.)

OCÉANOGRAPHIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'effet biologique du zinc en eau de mer.* Note de M. **Paul Bougis**, présentée par M. Maurice Fontaine.

A l'aide d'un test précédemment décrit, l'effet toxique de très faibles quantités de zinc dans l'eau de mer est étudié. Cet effet commence à se manifester à des doses comparables à celles existant naturellement. Il est équivalent à celui produit par une quantité quatre fois moindre de cuivre et il peut s'additionner à l'effet de celui-ci.

Dans une Note précédente (1) nous avons montré que des quantités de cuivre en eau de mer de 10 à 20 μg/l, comparables à celles trouvées naturellement en certaines zones et certaines saisons, exerçaient une action retardatrice sur le développement de larves de *Paracentrotus lividus*. Cet effet était rendu appréciable par l'utilisation d'un test bien défini dont nous donnions le protocole. Employant le même test, nous avons étudié l'influence de doses très faibles de zinc ajoutées à l'eau de mer à partir de solutions fraîches de $ZnSO_4$ en eau distillée, la fécondation ayant toujours lieu en eau de mer naturelle.

Lallier (2) sur *Paracentrotus lividus*, Rulon (3) sur *Dendraster excentricus* et Waterman (4) sur *Arbacia punctulata* ont déjà montré que des quantités de zinc de l'ordre de 200 μg/l perturbent notablement le développement des larves d'Oursins : avec cette dose nous n'obtenons pas, dans nos expériences, de plutéus mesurables. Avec une addition de 40 à 50 μg/l un retard très net se manifeste dans le développement. Pour 20 μg/l le retard est encore marqué. Avec 10 μg/l le lot expérimenté ne se différencie guère du lot témoin. Ces résultats ont été obtenus aussi bien avec *Arbacia æquituberculata* qu'avec *Paracentrotus lividus*.

Dans les dernières de ces expériences, une estimation a été faite de la quantité de zinc existant naturellement dans l'eau étudiée. La méthode adoptée utilise une solution de dithizone dans le chloroforme, avec addition à l'eau de mer de thiosulfate de sodium, destiné à supprimer ou réduire considérablement les interférences des autres métaux lourds.

Les eaux employées ont ainsi montré une teneur en zinc de l'ordre de 10 μg (± 2 μg) au litre. Il s'ensuit donc que c'est une quantité totale de 30 μg par litre de zinc qui exerce un effet toxique retardant le développement des plutéus.

Des quantités de cet ordre peuvent-elles exister en mer ? Les données malheureusement sont beaucoup moins nombreuses que celles dont nous disposons pour le cuivre : les valeurs publiées varient de 1,2 à 30 μg/l et peuvent donc atteindre le seuil critique que nous avons trouvé.

Si nous comparons maintenant l'effet du zinc à celui du cuivre, nous constatons que pour obtenir le même effet retardateur une concentration de zinc quatre fois plus forte est nécessaire : 5 μg par litre de cuivre ont un effet comparable à celui de 20 μg par litre de zinc avec cependant,

dans le cas du zinc, une variabilité plus grande des résultats. Mais de plus, les effets des deux métaux s'ajoutent : l'addition de 20 μg par litre de zinc et de 5 μg par litre de cuivre se solde par un effet retardateur semblable à celui de 10 μg par litre de cuivre.

Ainsi, bien que le seuil d'action du zinc ne soit peut-être pas fréquemment atteint, une certaine teneur en cet élément peut, venant s'additionner au cuivre, renforcer l'effet de celui-ci. Il est curieux de noter que, si l'activité nocive du zinc est quatre fois plus faible que celle du cuivre, on s'accorde à considérer que le zinc dans la lithosphère est 3 à 4 fois plus répandu que le cuivre : le rôle du zinc comme facteur écologique devrait donc être, si ce dernier rapport se vérifie pour l'eau de mer, à peu près équivalent à celui du cuivre.

(1) P. Bougis, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 326.
(2) R. Lallier, *Arch. Biol.*, 66, 1955, p. 75-102.
(3) O. Rulon, *Biol. Bull.*, 109, 1955, p. 316-327.
(4) A. J. Waterman, *Biol. Bull.*, 73, 1937, p. 401-420.

(*Station Zoologique, Villefranche-sur-Mer.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Identité probable de la cystéine désulfurase « soluble » et de la cystathionase du foie du Rat.* Note (*) de Mlle **Fernande Chatagner**, Mme **Julie Labouesse**, Mlle **Odile Trautmann** et Mme **Bernadette Jollès-Bergeret** (1), présentée par M. Robert Courrier.

La cystéine désulfurase soluble du foie de rat serait identique à la cystathionase; l'action enzymatique sur la cystéine serait une désamination précédant la libération de l'hydrogène sulfuré. Un mécanisme analogue est proposé pour les autres substrats.

Ayant observé une production enzymatique d'hydrogène sulfuré à partir de la cystéine dans la fraction cytoplasmique du foie de Rat, production augmentée par l'addition de phosphate de pyridoxal (2), nous avons entrepris de purifier partiellement l'enzyme responsable de ce phénomène, de rechercher la spécificité de substrat de cette enzyme et de déterminer la nature des produits formés autres que l'hydrogène sulfuré. Parmi ces produits, l'ammoniaque présente un intérêt tout particulier étant donné que, d'après certains auteurs, la désulfuration précède la désamination alors que pour d'autres, il s'agit d'une désamination préalable au départ de H_2S (3). C'est donc le dosage de cette substance que nous avons effectué d'abord en parallèle aux déterminations de H_2S sur le surnageant dont la préparation a été décrite (2) puis sur des fractions purifiées. Le dosage de NH_3 a été effectué, après déprotéinisation par l'acide trichloracétique du milieu d'incubation et diffusion dans des cellules de Conway, par le phénate-hypochlorite (4), la réaction enzymatique étant faite en tampon phosphate en aérobiose ou en anaérobiose en présence de phosphate de pyridoxal (PLP). La détermination de H_2S a déjà été décrite (5). La purification a comporté des précipitations et des extractions par le sulfate d'ammonium à diverses concentrations, ce qui conduit à une préparation ES_{60}, laquelle traitée par de l'alcool donne une fraction EA_{30}. Les détails expérimentaux de ces diverses étapes de fractionnement seront décrits dans une publication ultérieure (6). Ce fractionnement permet en moyenne d'augmenter, en ce qui concerne la formation de H_2S, l'activité spécifique de 10 fois pour ES_{60} par rapport au surnageant (soit 50 fois par rapport à l'homogénat) et de 50 fois pour EA_{30} (soit 250 fois par rapport à l'homogénat). La teneur en protéines des préparations d'enzyme est mesurée selon la méthode de Folin (7).

Signalons tout d'abord que la formation de H_2S à partir de la cystéine par le surnageant et les fractions purifiées est accompagnée d'une production de NH_3, phénomène qui n'a pas lieu avec l'homogénat de foie entier (8). D'une manière générale, lors de réactions enzymatiques faites en atmosphère d'azote, H_2S et NH_3 se forment en quantités qui ne sont pas équimoléculaires (la quantité de NH_3 peut être double de celle de H_2S); lorsque

l'incubation est effectuée en atmosphère ordinaire, la production de NH_3 est très supérieure (de l'ordre de 10 fois plus forte), pour une même préparation enzymatique, à la formation de H_2S déterminée sous azote. Ceci nous a amenées à envisager que la désamination de la cystéine précéderait l'apparition de H_2S. Des expériences faites en présence d'arséniate ont montré qu'il en était effectivement ainsi : cette substance inhibe très fortement la formation de H_2S, sans modifier la production de NH_3 à partir de la cystéine. Ce fait avait d'ailleurs déjà été signalé par des auteurs japonais (9).

Pour rechercher la spécificité de l'enzyme vis-à-vis du substrat, nous avons dosé NH_3 produit à partir de divers composés [acide djencolique, DL-(+)-*allo*-cystathionine, L-cystine, DL-homocystéine, L-cystéine, DL-sérine] placés, en atmosphère ordinaire, en présence de nos préparations enzymatiques aux divers stades de purification et constaté que toutes ces substances sont désaminées à un degré plus ou moins important, l'ordre d'activité décroissante étant celui indiqué ci-dessus; cet ordre reste le même à tous les degrés de purification. En particulier, en ce qui concerne l'*allo*-cystathionine et la cystéine, nous avons observé que, pour la formation de NH_3, les rapports R des activités spécifiques :

$$R = \frac{\begin{array}{c}\mu\text{moles } NH_3 \text{ libérées par unité de temps et par unité de protéine}\\ \text{à partir de la cystathionine}\end{array}}{\begin{array}{c}\mu\text{moles } NH_3 \text{ libérées par unité de temps et par unité de protéine}\\ \text{à partir de la cystéine}\end{array}}$$

sont les suivants : surnageant, 3,6; ES_{60}, 3; EA_{30}, 3,4, c'est-à-dire qu'ils restent sensiblement les mêmes au cours de la purification, ce qui permet de penser que les deux substrats sont désaminés par la même enzyme. De plus, nous avons vérifié que, quel que soit le substrat, la présence d'arséniate n'influe pas sur la désamination. Or, Matsuo et Greenberg ont réussi à cristalliser une enzyme qui dégrade la cystathionine et l'homosérine (9) et qui, d'après ces auteurs, manifeste vis-à-vis de la cystéine une activité spécifique très élevée par rapport aux valeurs qu'on peut calculer d'après les données de la littérature concernant la désulfurase de la cystéine. Matsuo et Greenberg considèrent que l'action enzymatique de la cystathionase-homosérine désaminase consiste en une labilisation des substituants en γ et en leur élimination (cystéine pour la cystathionine, eau pour l'homosérine), la libération de NH_3 et la formation d'un acide cétonique suivant cette élimination.

D'après nos résultats, nous envisageons que la désulfurase soluble que nous étudions n'est autre que la cystathionase de Greenberg. Par contre, étant donné le mécanisme de dégradation de la cystéine par l'enzyme, à savoir d'abord une libération de NH_3 suivie de la formation de H_2S, il nous semblerait plus probable que, pour les divers substrats étudiés, la désamination précède l'élimination des substituants en γ, ceci étant

en accord avec l'influence de l'arséniate sur la désulfuration de la cystéine. Le fait que Greenberg n'a pas réussi à mettre en évidence l'homosérine dans ses milieux réactionnels, le substrat étant la cystathionine, est également en faveur de notre hypothèse ; en effet, si le premier stade de la réaction est la désamination de la cystathionine, il ne peut y avoir libération d'homosérine.

Notre conclusion est donc que la cystathionase serait une désaminase peu spécifique, capable d'attaquer préférentiellement la cystathionine mais susceptible de désaminer les divers substrats étudiés par Greenberg et par nous-mêmes, elle serait très probablement identique à ce que l'on considère comme la cystéine désulfurase soluble, et peut-être également à la sérine déhydrase et à la thréonine déhydrase.

(*) Séance du 17 juillet 1961.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle Christiane Portemer.

(2) F. Chatagner, B. Jollès-Bergeret et J. Labouesse, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 3097.

(3) F. Chatagner et B. Bergeret, *Ann. Nutrition et Aliment.*, Paris, 9, 1955, p. 93.

(4) J. A. Russel, *J. Biol. Chem.*, 156, 1944, p. 457.

(5) B. Jollès-Bergeret, J. Labouesse et F. Chatagner, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 42, 1960, p. 51.

(6) J. Labouesse, B. Jollès-Bergeret et F. Chatagner, Résultats non publiés.

(7) O. H. Lowry, N. J. Rosebrough, A. L. Farr et R. J. Randall, *J. Biol. Chem.*, 193, 1951, p. 265.

(8) F. Chatagner et G. Sauret-Ignazi, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 38, 1956, p. 415.

(9) M. Suda et E. Kizu, *J. Biochem.* (Japon), 39, n° 5, 1952, p. 28.

(10) Y. Matsuo et D. M. Greenberg, *J. Biol. Chem.*, 234, 1959, p. 516.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté des Sciences, 96, boulevard Raspail, Paris.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Action du N-bromosuccinimide sur le lysozyme de blanc d'œuf de Poule* [1]. Note de Mme **Ida Bernier** et M. **Pierre Jollès**, présentée par M. Emmanuel Fauré-Frémiet.

La scission du lysozyme au niveau des résidus de tryptophane a été étudiée grâce à l'action du N-bromosuccinimide. Les résultats sont commentés à la lumière de la formule provisoire du lysozyme publiée récemment.

Patchornik, Lawson et Witkop [2] ont décrit une méthode permettant la scission spécifique d'une chaîne polypeptidique au niveau des groupements carboxyliques des résidus de tryptophane, grâce à l'action du N-bromosuccinimide (NBS).

Cette méthode donne d'excellents résultats avec des substances de faible poids moléculaire ou ne renfermant qu'un nombre restreint de résidus de tryptophane [2]. Son application est plus discutée dans le cas des protéines [3], [4], [5]. Il a semblé cependant intéressant de l'appliquer au lysozyme d'œuf, riche en tryptophane : cette enzyme en contient très probablement six résidus par molécule [6], bien que différents auteurs aient parlé d'un nombre de résidus allant de 5 à 8 [6]. Patchornik [2] et Peters [7] avaient déjà très brièvement abordé l'étude de l'action du NBS sur le lysozyme : le mérite de la présente Note est, d'une part, d'avoir retrouvé dans des conditions expérimentales différentes les mêmes résultats qualitatifs et d'autre part d'avoir abordé le côté quantitatif de la réaction et d'avoir essayé d'isoler les peptides formés au cours de la réaction grâce à la connaissance de la formule provisoire du lysozyme proposée par Jollès et coll. [8].

Conditions expérimentales. — L'action du NBS sur le lysozyme a été suivie en mesurant l'augmentation de l'azote aminé par un dosage à la ninhydrine. Différentes conditions expérimentales ont été essayées en faisant varier soit le milieu réactionnel (acide acétique de 50 à 80 %, tampon acétate pH 4), soit le nombre de molécules de NBS par molécule de tryptophane. Les conditions finalement adoptées ont été les suivantes : acide acétique à 60 %; 6 mol de NBS par molécule de tryptophane (soit 36 moles de NBS par mole de lysozyme); 20°C. Il a été vérifié que la réaction du NBS est instantanée.

Apparition de nouveaux résidus N-terminaux. — Après scission par le NBS de la chaîne peptidique du lysozyme les nouveaux résidus N-terminaux apparus ont été caractérisés par la méthode de Sanger [9]. Les DNP-acides aminés suivants ont pu être caractérisés par chromatographie sur papier dans les solvants A, B (*voir* tableau I) et celui de Rovery [10] : DNP-Arg; DNP-Val; DNP-« Leu » (DNP-Leu et DNP-Ileu), DNP-Gly et DNP-Ser.

Étude quantitative de l'action du NBS. — Le tableau I indique les rendements d'obtention des DNP-acides aminés obtenus après deux temps d'hydrolyse différents. Après chromatographie sur papier dans le solvant A, les DNP-acides aminés sont élués par un mélange acétone : HCl N(1 : 1 ; v/v) et les colorations sont lues à 360 mμ.

TABLEAU I.

Rendement en pour-cent des DNP-acides aminés obtenus après action du NBS sur le lysozyme.

Solvant.	Temps d'hydrolyse (h).	DNP-Ser.	DNP-Gly.	DNP-Val.	DNP-« Leu ».	DNP-Arg.
A..........	2	32	33	45	38	–
A..........	8	24	16	60	65	–
B..........	2	–	–	–	–	35
B..........	8	–	–	–	–	26

A, alcool isoamylique : phénol : eau (1 : 1 : 1, v/v).
B, *n*-butanol : acide formique : eau (75 : 15 : 10, v/v).

En régénérant les acides aminés libres à partir de DNP-Val et de DNP-« Leu » (HCl 10,7 N; 20 h; 110°C; sous vide) il a été possible de vérifier à nouveau que dans les conditions d'expériences choisies, DNP-Val apparaît avec un rendement environ deux fois plus important que les autres DNP-acides aminés; DNP-« Leu » renferme DNP-Leu et DNP-Ileu en parties égales.

Modification du spectre ultraviolet et activité du lysozyme après action du NBS. — La modification du spectre ultraviolet a été déterminée à 280 mμ (maximum du tryptophane). L'activité lysante a été déterminée par turbidimétrie [11] (éclaircissement d'une suspension de *M. lysodeikticus*). Les résultats sont indiqués dans le tableau II.

TABLEAU II.

Modification du spectre ultraviolet et baisse de l'activité lysante du lysozyme après action du NBS.

	Moles de NBS/mole de lysosyme.				
	0.	6.	12.	18.	36.
Diminution de l'absorption à 280 mμ (%)........	0	32	38	58	66
Activité lysante résiduelle (%).................	100	25	5	0	0

Discussion et séparation de quelques peptides obtenus par action du NBS. — Grâce à la formule provisoire du lysozyme (?), quatre des six enchaînements impliquant un résidu de tryptophane sont connus : Try-Val (2 fois); Try-Arg; Try-Ileu. Un cinquième enchaînement est sans doute Try-Gly. Ces données, et notamment celles concernant la présence de deux liaisons Try-Val, sont en excellent accord avec les résultats indiqués dans la présente Note. Par contre, la présence d'enchaînements Try-Ser

et Try-Leu semble improbable; il s'agit sans doute de coupures non spécifiques provoquées par le NBS (*voir* ci-dessous).

Pour confirmer d'une façon différente ces résultats, il a paru intéressant d'isoler et d'analyser quelques peptides formés après action du NBS sur le lysozyme. La séparation des peptides a été obtenue par chromatographie sur Dowex 50 X 2 et sur Sephadex G-50. Le détail de ces expériences sera publié ultérieurement. Un peptide devait cependant dès à présent retenir l'attention : Val-Ala-Try, le lysozyme contenant l'enchaînement : Try-Val-Ala-Try. Ce peptide a été effectivement trouvé, purifié et analysé. Son rendement est de l'ordre de 25 %, ce qui est en accord avec le rendement de DNP-Val (50 %), si l'on se rappelle qu'il existe deux enchaînements Try-Val.

Enfin, il est intéressant de signaler la présence du peptide (Gly, Ser, Leu). Asp. Try, provenant de l'enchaînement Tyr. (Gly, Ser, Leu)-Asp. Try. Il s'agit ici d'une réaction secondaire provoquée par le NBS qui scinde la chaîne peptidique au niveau d'un résidu de Tyr.

(1) Ce travail a bénéficié d'une subvention du United States Department of Agriculture (grant FG-Fr-106).

(2) A. Patchornik, W. B. Lawson et B. Witkop, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 4747.

(3) L. K. Ramachandran et B. Witkop, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 4028.

(4) T. Viswanatha, W. B. Lawson et B. Witkop, *Biochim. Biophys. Acta*, 40, 1960. p. 216.

(5) A. Quiocho, M. O' Dell et F. Friedberg, *Experientia*, 17, 1961, p. 217.

(6) P. Jollès, *The Enzymes*, 4, chap. 25, 1960, p. 431, Academic Press, New York

(7) T. Peters, *C. R. Trav. Lab. Carlsberg*, 31, 1959, p. 227.

(8) J. Jollès, P. Jollès et J. Jauregui-Adell, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 42, 1960, p. 1319.

(9) F. Sanger, *Biochem. J.*, 45, 1949, p. 565.

(10) M. Rovery et C. Fabre, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 35, 1953, p. 541.

(11) P. Jollès, *Methods in Enzymology*, 5, 1961, Academic Press, New York (sous presse).

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté des Sciences, 96, boulevard Raspail, Paris, 6e.*)

ENZYMOLOGIE. — *Recherches sur les dipeptidases de* Saccharomyces Cerevisiæ ellipsoïdeus. *Choix des substrats d'étude; activation par un phosphate condensé.* Note (*) de M. **Robert Cordonnier**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

De nombreux travaux ont été réalisés sur la dipeptidase de la levure (*Saccharomyces Cerevisiæ* d'origine technologique : de brasserie ou de boulangerie); ils montrent que les levures sont riches en activités dipeptidasiques variées à propos desquelles se pose un intéressant problème de spécificité :

Selon Grassmann ([1]), il n'existerait qu'une dipeptidase; pour Smith ([2]) au contraire, l'existence de dipeptidases spécifiques ne fait pas de doute.

Cependant, aucune tentative de séparation de ces différentes dipeptidases n'a été jusqu'ici entreprise, tout au moins à notre connaissance, et il nous a paru intéressant de reprendre dans ce sens l'étude du matériel dipeptidasique de la levure. Ce matériel a été extrait par autolyse d'une levure utilisée en Œnologie (*Saccharomyces Cerevisiæ ellipsoïdeus*) et les activités peptidasiques déterminées suivant la technique de Grassmann et Heyde ([3]).

Une série d'expériences préliminaires sur les activités hydrolytiques des extraits bruts vis-à-vis d'un certain nombre de dipeptides [LG, AG et GG ([4])] a été réalisée dans le but, d'une part de tenter une différenciation des activités dipeptidasiques entre elles et, d'autre part, de fixer notre choix sur les substrats paraissant les plus appropriés à la poursuite de notre travail dans le sens d'une séparation éventuelle des différentes dipeptidases.

Les résultats de ces recherches préliminaires font l'objet de cette Note :

— Les autolysats de *Saccharomyces Cerevisiæ ellipsoïdeus* sont riches en activités dipeptidasiques. Ils hydrolysent LG et AG beaucoup plus rapidement que GG.

— L'addition de cations lourds aux autolysats modifie profondément la vitesse d'hydrolyse de ces substrats : le cobalt inhibe l'hydrolyse de LG et AG et active fortement celle de GG; le manganèse est également un inhibiteur de LG et AG mais est sans effet sur GG.

— La dialyse des autolysats entraîne une perte en activités AG et LG asiques et, au contraire, un gain notable en activités GG asiques.

— L'hydrolyse des substrats en fonction du pH met en évidence un pH optimal différent pour l'hydrolyse de GG (7,5 environ), d'une part et de LG et AG (pH 8,0 environ), d'autre part.

— La précipitation fractionnée par l'acétone du matériel dipeptidasique partiellement purifié par dialyse et percolation sur Dowex 1 permet d'amorcer, semble-t-il, un début de séparation des activités AG asiques et GG

asique : le rapport des activités AG/GG passe en effet de 1,7 dans l'extrait enzymatique au départ à 2,7 dans la fraction 0-1 volume d'acétone.

En définitive, un ensemble de faits concordants, dont certains confirment les travaux antérieurs (en particulier activation de GG et inhibition de AG et LG par le cobalt) permet de séparer l'activité GG asique des activités AG et LG asiques.

Tout se passe comme si ces substrats, contrairement à la thèse de Grassmann, étaient hydrolysés par des enzymes différentes : l'un serait à rapprocher de la « glycyl-glycine dipeptidase » de Smith dont le substrat et l'activateur spécifique sont la GG et le cobalt ([2]); le second hydrolysant AG et LG à un pH optimal voisin de 8,0, serait la dipeptidase de Grassmann ([1]).

Le choix du substrat d'étude de cette deuxième enzyme pose un problème, car apparemment, les activités AG et LG asiques ont de nombreux points communs. Toutefois certaines de nos observations expérimentales montrent que l'hydrolyse de LG paraît être la résultante des activités de plusieurs enzymes, de plus on sait que les leucylpeptidases attaquent LGG aussi bien que LG; LG n'est donc pas un substrat spécifique des dipeptidases.

Pour ces raisons il nous a paru logique d'adopter comme substrats d'étude GG et AG.

Mais avant d'entreprendre la purification du matériel enzymatique, l'hydrolyse de AG a nécessité une étude préalable.

En effet, les autolysats de levure ou les extraits enzymatiques préparés à partir de ceux-ci hydrolysent AG avec une irrégularité qui se traduit par des vitesses d'hydrolyse le plus souvent croissantes dans les extraits bruts et décroissantes ou s'arrêtant même dans les milieux partiellement purifiés par fractionnement à l'acétone ou au sulfate d'ammonium. La dialyse entraîne également une certaine diminution de l'activité AG asique des autolysats comme s'il se trouvait dans les extraits bruts un activateur de l'enzyme.

Dans ces conditions il n'est pas possible d'établir des bilans corrects d'activités AG asiques au cours de la purification du matériel dipeptidasique.

La présence d'un activateur naturel dans les autolysats est mise en évidence en comparant les activités d'autolysats dialysés additionnés ou non d'extraits susceptibles de le contenir, extrait bouilli d'autolysat non dialysé, cendres de cet extrait : On observe alors une activation nette mais faible de l'enzyme de l'ordre de 15 à 30 %; mais cette activation est beaucoup plus considérable, 150 à 250 % environ, si l'on ajoute à l'enzyme dialysée une solution de cendres de levures.

Une recherche systématique parmi les cations et les anions a permis de préciser dans une certaine mesure, la nature de cet activateur :

— Malgré la forte inhibition de l'enzyme par le versène qui laissait présumer sa présence parmi les métaux, tous les cations éprouvés, en particulier les activateurs classiques des peptidases (Mn^{++}, Co^{++}, Zn^{++}, Fe^{++})

sont inhibiteurs à l'exception toutefois de Mg^{++}, mais l'activation par ce dernier n'est pas en rapport (10 à 15 %) avec celle observée par les cendres de levures.

— Parmi les anions, SO_4^- et PO_4^- sont sans effet, $P_2O_7^{\equiv}$ est un inhibiteur puissant (85 % environ d'inhibition).

Par contre, l'anion PO_3^- *provoque, à la concentration optimale, une activation de l'ordre de 250 à 300 % environ* qui ne peut être attribuée semble-t-il à un effet complexant vis-à-vis d'un inhibiteur métallique puisque le versène ne provoque aucune activation.

Sa présence dans le milieu d'incubation enzyme-substrat permet d'obtenir des hydrolyses régulières de AG dans les préparations purifiées.

Il est également activateur de l'hydrolyse de GG, mais en présence de cobalt seulement et sans effet sur l'hydrolyse de LG.

On ne peut cependant pas affirmer que l'anion métaphosphate est l'activateur naturel de l'AG ase, car il ne nous a pas été possible d'éprouver des polyphosphates purs, plus condensés que le pyrophosphate.

On peut donc seulement dire que l'activateur de l'AG ase est un phosphate condensé, méta ou polyphosphate. Mais pour l'instant, plus que sa nature exacte, l'important pour nous, est le fait que sa présence dans le milieu d'incubation enzyme-substrat a rendu possible la poursuite de ce travail dans le sens d'une purification du matériel enzymatique.

Les conditions expérimentales de mesures d'activités, précisées dans ces recherches préliminaires sont les suivantes : pour la glycyl-glycine, pH 7,5, concentration en CO^{++}, 10^{-3} mol; pour l'alanyl-glycine, pH 8,0, concentration PO_3^- (Merck ou Prolabo exprimé en hexamétaphosphate), 10^{-3} mol.

Le Professeur Desnuelle nous a conseillé dans la poursuite de ce travail.

(*) Séance du 17 juillet 1961.

(1) GRASSMANN et KLENK, *Z. Physiol. Chem.*, 186, 1930, p. 26.

(2) SMITH, *The Enzyms*, 1, Part II, 1951.

(3) GRASSMANN et HEYDE, *Z. Physiol. Chem.*, 183, 1929, p. 32.

(4) LG, AG et GG, *dl*-leucyl-glycine, *dl*-alanyl-glycine et glycyl-glycine; LGG, leucyl-diglycine.

(*Institut National de la Recherche Agronomique, Station de Technologie agricole, Montpellier.*)

IMMUNOLOGIE. — *Inhibition des réponses immunologiques après administration de doses élevées d'une protéine hétérologue.* Note de M. **Panayotis Liacopoulos**, présentée par M. Robert Courrier.

La tolérance immunitaire acquise par l'animal adulte ne semble être spécifique que pendant une courte phase. A mesure que le traitement paralysant se prolonge, la tolérance s'étend à d'autres antigènes protéiniques. Lorsque l'antigène immunisant est injecté par la même voie que l'antigène paralysant, la tolérance commune apparaît plus rapidement.

L'injection de doses élevées d'un antigène polysaccharidique ([1]) ou protéinique ([2]) est capable de produire, chez l'animal adulte, un état de tolérance ou de « paralysie immunitaire. ». Cet état est dû à l'absence de formation d'anticorps ([3]). D'après les données actuellement disponibles, la tolérance serait spécifique : les animaux, rendus tolérants par des injections de doses élevées d'un antigène, seraient susceptibles néanmoins de se sensibiliser à un autre antigène, si celui-ci est injecté simultanément à des doses convenables.

Les expériences que nous rapportons ici ont pour objet d'étudier si la spécificité de la tolérance induite chez l'animal adulte est absolue, ou si, dans certaines conditions, cet état de tolérance peut s'étendre à d'autres antigènes.

Technique. — La tolérance immunitaire a été induite avec la sérum-albumine de Bœuf, que nous dénommons antigène paralysant. Cet antigène a été injecté à des cobayes (de 400 à 500 g environ) à une dose de 800 mg par animal et par jour, dont un tiers par voie intraveineuse et deux tiers par voie intrapéritonéale. Tous les trois jours, cette injection a été remplacée par l'injection de 200 mg du même antigène précipité à l'alun, administré suivant les mêmes modalités. D'autre part, ces animaux ont reçu, afin d'éprouver la spécificité de la tolérance, une injection de deux autres antigènes protidiques, n'ayant aucune relation immunologique avec le précédent, et que nous dénommons antigènes sensibilisants : il s'agit d'ovalbumine de Poule et de γ-globulines de Lapin.

L'un et l'autre de ces deux antigènes ont été précipités à l'alun et injectés, à deux reprises, à cinq jours d'intervalle, soit par voie intrapéritonéale, soit par voie hypodermique. La chronologie des injections des antigènes sensibilisants, par rapport à l'antigène paralysant, est indiqué dans le tableau I.

Des animaux témoins, non traités avec la sérum-albumine de Bœuf, ont reçu, dans des conditions identiques, les antigènes sensibilisants.

Tous les animaux, témoins et traités, ont été sacrifiés 15 jours après la première injection sensibilisante et leur état de sensibilisation, ainsi que

la présence des anticorps dans les humeurs ont été mis en évidence à l'aide de la réaction de Schultz-Dale, de l'anaphylaxie cutanée passive et de l'hémagglutination passive des hématies marquées avec l'antigène.

Résultats. — Tous les animaux témoins, ayant reçu une injection soit avec l'ovalbumine, soit avec les γ-globulines de Lapin, ont montré des signes classiques de sensibilisation : la réaction de Schultz-Dale a déterminé une contraction maximale; l'anaphylaxie cutanée passive a été positive avec des dilutions allant de 1/64 jusqu'à 1/256. Les taux d'agglutinines se sont élevés, chez eux, de 1024 à 2560.

D'autre part, chez aucun des animaux traités par les doses massives de sérum-albumine de Bœuf, nous n'avons décelé ni état de sensibilisation, ni présence d'anticorps dans le sérum spécifiques à cet antigène.

Les animaux traités avec des doses élevées de sérum-albumine de Bœuf et ayant reçu, en outre, des injections d'ovalbumine de Poule ou de γ-globulines de Lapin, ont montré un comportement immunologique différent, en rapport avec l'intervalle qui s'est écoulé entre le début de l'injection de l'antigène paralysant et celui de l'injection des antigènes sensibilisants. Ces résultats sont résumés dans le tableau I.

TABLEAU I.

Effet d'un traitemement paralysant sur la sensibilisation de cobaye avec l'ovalbumine ou la γ-globuline de Lapin.

Voie d'introduction de l'antigène sensibilisant.	Jours après le début du traitement paralysant. 1.	4.	8.	10.	15.
Intrapéritonéale..........	5/5 (*)	3/5	1/5	0/7	0/3
Sous-cutanée........	–	4/4	–	–	2/5

(*) Nombre d'animaux sensibilisés sur nombre d'animaux injectés avec l'antigène sensibilisant.

L'analyse des données expérimentales indique que, si les antigènes sensibilisants ont été administrés très près de l'antigène paralysant, les animaux se sont sensibilisés aux premiers. Par contre, lorsque les antigènes sensibilisants ont été administrés au moins huit jours après le début du traitement avec la sérum-albumine de Bœuf et par voie péritonéale, les animaux sont devenus réfractaires aux deux antigènes sensibilisants. Cette absence de sensibilisation a été confirmée par les trois tests mentionnés plus haut.

Cependant, si les injections des antigènes sensibilisants ont été effectuées par voie hypodermique, il semble que les délais nécessaires pour obtenir une irresponsivité immunitaire soient plus longs. Dans notre expérience, même si la première injection sensibilisante n'a été effectuée que le 15e jour du traitement paralysant, la moitié seulement des animaux traités se sont montrés réfractaires aux antigènes sensibilisants.

Il semble donc que l'administration de doses élevées d'un antigène protéinique inhibe les réactions immunologiques à d'autres antigènes, mais que la voie d'administration des antigènes joue un rôle important dans l'induction de l'état réfractaire absolu.

(1) L. D. Felton et B. Ottinger, *J. Bactériol.*, 43, 1942, p. 94.
(2) F. J. Dixon et P. H. Maurer, *J. Exp. Med.*, 101, 1955, p. 245.
(3) E. Sercarz et A. H. Coons, *Nature* (Londres), 184, 1959, p. 1080.

(Centre de Recherches allergiques et immunologiques, Institut National d'Hygiène, AssociationClaude-Bernard, Chaire de Médecine expérimentale du Collège de France).

IMMUNOLOGIE. — *Sur l'immunité antitoxique développée chez la Vache à la suite d'injections intramammaires d'anatoxine staphylococcique.* Note (*) de MM. **Rémy Richou, Claude Quinchon** et Mme **Henriette Richou**, présentée par M. Gaston Ramon.

Si nombre de chercheurs ont montré que les injections intramammaires des antigènes les plus variés déterminent dans l'organisme l'apparition d'anticorps spécifiques, on ne possède encore, malgré les recherches de Taylor ([1]), de Kerr et coll. ([2]) de Pillet et coll. ([3]), de Plommet ([4]), etc. que peu de renseignements sur l'immunité antitoxique développée à la suite de l'introduction dans la mamelle d'anatoxine staphylococcique.

Aussi, disposant de plusieurs vaches bientôt à terme, nous leur avons injecté dans la mamelle de l'anatoxine staphylococcique additionnée, soit de staphylocoques, soit d'un mélange de staphylocoques et de colibacilles tués par le formol et la chaleur ménagée (trois injections en général à 7 ou 15 jours d'intervalle, respectivement de 10, 20 et 20 ml d'un mélange à parties égales d'anatoxine et d'anavaccin). Deux vaches, servant de témoins, ont reçu, aux mêmes doses, l'antigène par voie sous-cutanée.

A diverses reprises, 45, 30 et 15 jours avant le vêlage, 3, 15 et 30 jours après, nous avons titré dans leur sérum et dans le lait des quatre quartiers (A. D., P. D., A. G., P. G.) l'antitoxine staphylococcique. Des titrages ont été également effectués dans les sérums des veaux, le premier dès la naissance.

Le tableau ci-annexé rend compte du détail de nos essais et des résultats obtenus.

On constate, à l'examen de ce tableau, avant toute injection d'antigène, la présence, dans le sérum des vaches et dans le lait de leurs quatre quartiers, d'antitoxine staphylococcique d'origine naturelle ([1]). Cette antitoxine augmente progressivement dans le sérum et dans le lait à la suite des injections intramammaires d'antigène staphylococcique. Son titre est parfois particulièrement élevé puisqu'il peut atteindre, le jour du vêlage, jusqu'à + 75-100 unités dans le sérum et + 200-250 unités dans le lait. Il est intéressant de remarquer que le titre antitoxique peut être plus élevé dans le lait des quartiers non injectés que dans celui des quartiers injectés, qu'ils soient situés du même côté ou du côté opposé.

Puis l'antitoxine staphylococcique diminue progressivement, lentement dans le sérum de la vache et rapidement dans le lait dès que la mamelle est entrée en lactation. Quant aux sérums des veaux, leur titre antitoxique, qui était faible ou nul à la naissance, augmente considérablement dès le 3e jour et peut demeurer élevé même après 30 jours.

Vache n° Injections Réactions, etc.		Titre d'antitoxine staphylococcique (en unités). — 45 jours.	— 30 jours.	— 15 jours.	Vêlage.	+ 3 jours.	+ 15 jours.	+ 30 jours.
24.								
	Sérum...	+ 10 — 15	+ 10 — 15	+ 20 — 30	+ 50 — 75	-	+ 30 — 50	+ 20 — 30
Vaccin antistaphylococcique, 20 ml.	A. D.....	+ 1 — 2	-	-	+ 50 — 75	+ 1 — 3	+ 0,5 — 1	+ 0,2 — 0,5
	P. D.....	+ 1 — 2	+ 3 — 5	+ 10 — 15	+ 30 — 50	+ 1 — 3	+ 0,5 — 1	+ 0,2 — 0,5
	A. G.....	+ 1 — 2	-	+ 15 — 20	+ 30 — 50	+ 1 — 3	+ 1 — 3	+ 0,2 — 0,5
	P. G.....	+ 1 — 2	-	+ 75 — 100	+ 75 — 100	-	+ 3 — 5	+ 0,2 — 0,5
(30, 31 et 15 jours avant vêlage)								
	Veau.....			-	— 2	+ 3 — 5	+ 3 — 5	+ 2 — 3
946.								
	Sérum...	+ 3 — 5	+ 120 — 150	+ 75 — 100	+ 75 — 100	-	— 75 — 100	-
Vaccin antistaphylococcique, 20 ml.	A. D.....	-	+ 50 — 60	+ 40 — 50	+ 150 — 200	-	+ 3 — 5	-
Vaccin anticolibacillaire.	P. D.....	-	+ 20 — 30	+ 10 — 20	+ 150 — 200	-	+ 1 — 3	-
	A. G.....	-	+ 200 — 300	+ 100 — 200	+ 150 — 200	-	+ 1 — 3	-
	P. G.....	-	-	-	+ 100 — 150	-	+ 0,5 — 1	-
(45, 38, 30, 15 jours avant vêlage) Réaction inflammatoire du quartier injecté (AD) avec vaccin antistaphylococcique.								
	Veau.....	-	-	-	+ 0,5 — 1	+ 20 — 30	+ 20 — 30	-
1 343.								
	Sérum...	-	+ 3 — 5	+ 20 — 30	+ 25 — 40	-	+ 30 40	+ 20 — 25
Vaccin antistaphylococcique, 20 ml *par voie sous-cutanée.*	A. D.....	-	+ 5 — 7	+ 50 — 60	+ 50 — 60	-	+ 0,5 — 1	— 0,1
	P. D.....	-	+ 5 — 7	+ 60 — 80	+ 40 — 50	-	+ 0,5 — 1	— 0,1
	A. G.....	-	-	+ 80 — 100	+ 50 — 60	-	+ 0,5 — 1	— 0,1
	P. G.....	-			-	-	-	-
(23 et 10 jours avant vêlage + vaccin anticolibacillaire)								
	Veau.....	-		-	+ 3 — 5	-	+ 10 — 15	— 5 — 7
1 557.								
	Sérum...	+ 10 — 20	+ 20 — 25	+ 25 — 30	+ 25 — 30	-	+ 25 — 30	+ 20 — 25
Vaccin antistaphylococcique, 20 ml *par voie sous-cutanée*	A. D.....	-	-	-	-	-	-	-
	P. D.....	+ 5 — 7	+ 20 — 30	+ 50 — 75	+ 25 — 30		+ 0,5 — 1	— 0,1
	A. G.....	+ 2 — 3	+ 20 — 30	+ 40 — 50	+ 25 — 30	-	+ 0,2 — 0,5	— 0,1
	P. G,....	+ 1 — 2	+ 20 — 30	+ 50 — 75	+ 25 — 30	-	+ 0,5 — 1	— 0,1
(50, 40, 25 jours avant vêlage + vaccin anticolibacillaire)								
	Veau.....	-	-	-	-	— 3 — 5	+ 3 — 5	+ 2 — 3

Chez les vaches témoins immunisées par voie sous-cutanée, le taux antitoxique du sérum et du lait est nettement plus faible que chez celles immunisées par voie mammaire. Il évolue de la même façon.

Il ressort de l'ensemble de nos résultats qu'il est possible d'immuniser parfaitement des vaches en injectant l'antigène staphylococcique dans la mamelle. L'immunité, ainsi obtenue, peut être d'un degré plus élevé que celle engendrée par les injections sous-cutanées du même antigène.

(*) Séance du 17 juillet 1961.

(1) M. E. Taylor, *M. S. Thesis*, Iowa State University, Library Ames, 1957.

(2) M. R. Kerr, J. K. L. Pearson et J. E. F. Rankin, *Brit Vet J.*, 115, 1959, p. 105.

(3) J. Pillet et coll., *Ann. Inst. Pasteur*, 96, 1959, p. 365 et 591.

(4) M. Plommet, *Ann. Inst. Pasteur*, 99, 1960, p. 619.

(5) Sur l'immunité antistaphylococcique d'origine naturelle, consulter : G. Ramon, R. Richou et J. Descazeaux, *Revue d'Immunologie*, 1, 1935, p. 401 ; G. Ramon, R. Richou, P. Julienne, J. Jacquet et Cl. Gerbeaux, *Revue d'Immunologie*, 15, 1951, p. 329.

CANCÉROLOGIE. — *Méthode permettant d'identifier rapidement des polybenzènes cancérigènes présents dans certains milieux. Extraction partielle.* Note (*) de Mme **Simone Hatem-Champy**, transmise par M. Christian Champy.

La fixation des substances cancérigènes du type polybenzène par l'azote basique cyclique est utilisée. Un appareillage exploitant la volatilité et la tension superficielle de la pyridine hydratée assure l'extraction des substances à l'état cristallisé et le phénomène est intensifié par les surfaces nouvelles que les cristaux naissants développent.

L'affinité particulière de l'azote pyridinique pour certains cancérigènes ressort de travaux récents [1], [2]. Dans le cas des polybenzènes, cette affinité peut être exploitée pour les caractériser dans certains milieux et même pour les extraire de ces milieux.

La méthode qui va être décrite s'inspire de difficultés techniques rencontrées au cours de mesures spectrales lorsque ces mesures sont effectuées au moyen de cuves démontables présentant des surfaces rodées. En effet, on ne peut introduire dans ces cuves une solution concentrée de benzopyrène dans la pyridine sans que le benzopyrène n'apparaisse cristallisé au sommet du rodage et ne vienne se poser sur les doigts de l'opérateur. Cette cueillette particulièrement spectaculaire paraît utilisable.

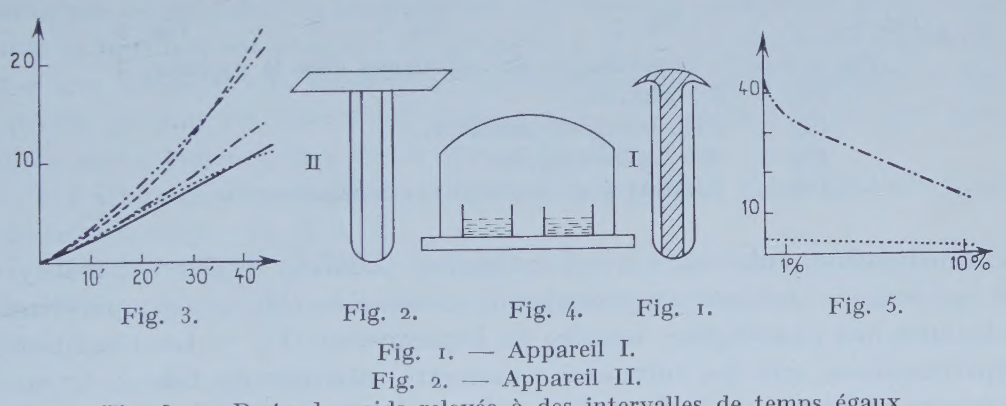


Fig. 3. Fig. 2. Fig. 4. Fig. 1. Fig. 5.

Fig. 1. — Appareil I.

Fig. 2. — Appareil II.

Fig. 3. — Perte de poids relevée à des intervalles de temps égaux.
Appareil I contenant la pyridine pure et la pyridine saturée de substances.
———— Pyridine pure;
.... Pyridine saturée de P, # 0,5 %;
—.—.—.— Pyridine saturée de MC, # 2 %;
--------- Pyridine saturée de B, # 7 %;
—..—..—.. Pyridine saturée de DMBA, # 25 %.

Fig. 4. — Coupelles dans une atmosphère limitée.
Distillation lente de l'une vers l'autre.

Fig. 5. — Absorption de systèmes pyridine-eau saturée de substances.
Densité optique mesurée en fonction de la quantité d'eau. Épaisseur traversée : 0,005 cm.
—...—...— Solution saturée de B; λ = 3 900 Å;
.... Solution saturée de P; λ = 4 400 Å.
Bandes d'intensité équivalente.

L'appareillage suivant permet d'étudier le phénomène (appareils I et II; *fig.* 1 et 2). L'appareil I comprend un tube fin du fond duquel s'élève une branche qui s'évase à la sortie du tube en forme de parasol : un espace, le plus étroit, est ménagé entre les surfaces en regard à la sortie du tube. L'appareil II se compose de deux tubes fins concentriques, de même hauteur, sur lesquels une plaque poreuse est posée. Introduisons dans chacun de ces appareils une solution concentrée de 3.4-benzopyrène dans la pyridine, nous voyons immédiatement la face interne du parasol et la plaque poreuse se hérisser de benzopyrène. Une pelle ainsi constituée s'emplit.

Mesurons la perte de poids de l'appareil I lorsqu'il contient successivement la pyridine pure et la pyridine saturée des polybenzènes suivants : 3.4-benzopyrène, substance très cancérigène (B) ++++; 9.10-diméthyl-1.2



Fig. 6. Fig. 7. Fig. 8. Fig. 9.

Fig. 6 à 9. — Cristallisation des substances dans la pyridine.
Fig. 6 : (P) pérylène.
Fig. 7 : (MC) méthylcholanthrène.
Fig. 8 : (B) 3.4-benzopyrène.
Fig. 9 : (DMBA) 9.10-diméthyl-1.2 benzanthracène.

benzanthracène, substance très cancérigène (DMBA) ++++; méthylcholanthrène, substance moyennement cancérigène (MC) ++; pérylène, substance non cancérigène, isomère du benzopyrène (P) —. Les conditions expérimentales sont les suivantes : diamètre intérieur du tube : 0,7 cm; diamètre extérieur de la branche : 0,5 cm; hauteur du tube : 3 cm. On introduit 0,4 ml de solution dans le tube et le niveau du liquide est approximativement à 0,5 cm de l'extrémité supérieure du tube. La substance se dépose sur la face intérieure du parasol et la perte de poids est mesurée à des intervalles de temps réguliers. La mesure est faite avec la pyridine pure avant et après l'étude des solutions. Les courbes (*fig.* 3) illustrent l'expérience. On vérifie donc que l'introduction du polybenzène cancérigène dans la pyridine accélère l'évaporation du solvant de façon sensible.

Les résultats sont confirmés par l'expérience des deux coupelles contenant, l'une la pyridine, l'autre la solution de polybenzène dans la pyridine et placées côte à côte dans une atmosphère limitée (*fig.* 4). La solution distille

lentement vers le solvant lorsqu'elle est suffisamment concentrée, ce qui ne se produit qu'en présence des substances actives.

Comment expliquer cette particularité : la substance en se déposant sur les parois modifie l'état des surfaces et le rythme de l'évaporation dû à la volatilité du solvant associé à sa tension superficielle est accéléré par le développement de surfaces nouvelles. Le phénomène est conditionné par une concentration suffisante en polybenzène.

Il est intéressant de noter que l'ordre dans lequel la perte de poids progresse est celui des activités croissantes et ceci s'explique par l'affinité de l'azote basique cyclique pour les cancérigènes.

L'addition de faibles quantités d'eau à la pyridine permet de jouer simultanément sur les trois facteurs qui règlent le dépôt : la volatilité du solvant, sa tension superficielle et l'étendue des surfaces déployées. L'eau assure la progression des deux premiers facteurs mais réduit l'étendue des surfaces car la concentration des substances cancérigènes diminue quand la pyridine s'hydrate (*fig.* 5). Un maximum est à déterminer.

L'étude de la perte de poids en fonction de la quantité d'eau a été faite dans le cas du benzopyrène et du pérylène. Le mélange à 5 ‰ d'eau peut être retenu, les trois facteurs sont réglés de façon optimale dans ce mélange qui assure un dépôt maximal. La perte de poids est observée après 60 mn dans les conditions précédemment décrites avec l'appareil I pour une solution saturée de 3.4-benzopyrène. Les valeurs passent de 20 à 42 selon que la pyridine est anhydre ou hydratée à 5 ‰. La réactivité du pérylène est très faible et son étude n'est intéressante que pour souligner le choix qui se produit en faveur du benzopyrène. Ce choix s'étend aux autres substances cancérigènes de la même famille.

Les cristaux déposés sont très nets et permettent l'identification immédiate des corps (*fig.* 6 à 9).

L'azote basique cyclique qui, dans des cas nombreux, semble ouvrir la voie au cancer peut-il aussi se dresser sur sa route ?

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) S. Hatem, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 3191.

(2) S. Hatem, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2958.

La séance est levée à 15 h 30 m.

R. C.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE JUIN 1961.

(*Suite.*)

Cromatografia pe hirtie a substantelor anorganice, de TIBERIU NÀSCUTIU. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1961; 1 vol. 24 cm.

Probleme plane in teoria elasticitatii, Vol. I., de P. P. TEODORESCU. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1961; 1 vol. 24 cm.

A geologia de Goa consideraçoes e controvérsias. Lisboa, Junta de Investigaçoes do Ultramar, 1960; 1 vol. 22 cm.

Carte internationale du tapis végétal et des conditions écologiques, à l'échelle de 1/1 000 000e. *Cape Comorin*, par HENRI GAUSSEN, P. LEGRIS, M. VIART, publiée par The Indian council of agricultural Research; 1 planche 71 cm × 99,5 cm.

Tables numériques permettant l'intégration des constantes de vitesse par rapport à la température, par PIERRE VALLET. Texte trilingue : français, anglais, espagnol. Paris, Gauthier-Villars, 1961; 1 vol. 24 cm.

Cours de cristallographie. Livre III, première partie. *Radiocristallographie théorique*, par ROBERT GAY. Paris, Gauthier-Villars, 1961; 1 vol. 25 cm.

Annuaire statistique de la France. Soixante-sixième volume. Nouvelle série, n° 8. *Rétrospectif*. Paris, Imprimerie nationale et Presses Universitaires de France, 1961; 1 vol. 26 cm.

Premier Ministre. Commissariat à l'Énergie atomique. *Étude par radioactivité des niveaux de* ^{93}Mo *et* ^{95}Mo *et essai de mise en évidence de la sous-couche* $2d_{5/2}$, par CHRISTIANE LEVI née LESUEUR. Thèse. Rapport C. E. A., n° 1881. *Contribution à l'étude du métabolisme des produits de fission. Recherches sur l'état physico-chimique et le devenir métabolique des solutions de radiocérium*, par ANDRÉ AEBERHARDT. Thèse. Rapport C. E. A., n° 1856. Gif-sur-Yvette, Centre d'études nucléaires de Saclay, 1961; 2 fasc. 27 cm.

Académie géorgienne des sciences. Institut mathématique A. M. Razmadze. *Tselye tatchki v mnogomernykh charakh* (Points à coordonnées entières sur les sphères à plusieurs dimensions), par A. Z. VAL'FICH. Tiflis, 1959; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

L'origine des vertébrés, par ALBERT VANDEL, in *Ann. Biol.* Tome 37, fasc. 1-2, 1961; 1 fasc. 24 cm.

Les isopodes terrestres de l'archipel madérien, par ALBERT VANDEL, in *Mém. Mus. nat. hist. nat.*, série A, *Zoologie*, Tome XXII, fasc. 1, 1960. Paris, Éditions du Muséum; 1 vol. 27,5 cm.

(*A suivre.*)